IIA'A PRIGOGINE

UI-: LA EXISTENŢĂ LA DEVENIRE

Colegilor şi prietenilor mei din Bruxelles şi Austin a căror colaborare a făcut posibilă apariţia acestei cărţi

Copyright (c) by Ilya

Ilya Prigogine

DE LA EXISTENŢA LA DEVENIRE

Timp şi complexitate în ştiinţele fizice

în româneşte de VASILE VASILESCU şi ALEXANDRU BOIU

ee

EDITURA ŞTIINŢIFICĂ
BUCUREŞTI, 1992

Redactor: VIRGIL SPULBER

Coperta: ADRIAN C. IONESCU

ISBN 973-44-0033-9

CUPRINS

Prefaţă..... *7*

Capitolul 1. Introducere. Timpul in Ilzleă 16
Tratarea dinamică şi limitele ei 16
Principiul al doilea al termodinamicii..... 19
Descrierea moleculară a proceselor ireversibile 24
Timpul şi dinamica 26

Partea J. **FIZICA EXISTENŢEI..... 29**

Capitolul 2. Dlnainlcu elaslcă..... 29
Introducere 29
Ecuaţiile hamiltoniene de mişcare şi teoria ansamblurilor statice..... 31
Operatori..... 36
Ansambluri de echilibru..... 37
Sisteme integrabile..... 38
Sisteme crgodice 41
Sisteme dinamice care nu sînt nici integrabile, nici ergodice 47
Stabilitate slabă 51
Capitolul 3. Mecanlcu cuantică..... 55
Introducere 55
Operatori şi complementaritate..... 57
Reguli de cuantificare..... 59
Evoluţia in timp in mecanica cuantică..... 64
Teoria ansamblurilor în mecanica cuantică..... 67
Reprezentarea Schrodinger şi reprezentarea Heisenberg ... 70
Ansambluri de echilibru..... 71
Problema măsurării 72
Dezintegrarea particulelor instabile..... 74
Putem afirma că mecanica cuantică este completă ? 77

Partea a Il-a. **FIZICA DEVENIRII . 79**

Capitolul 4. Termodinamica..... 79
Entropia şi principiul de ordine al Iui Boltzmanu.• 79
Termodinamica liniară de neechilibi u..... 84
Teoria stabilităţii termodinamice..... 90
Aplicaţie la reacţii chimice .....
94
Capitolul 5. Autoorfiunlzarea..... 102
Stabilitatea, bifurcaţia şi catastrofele 102
Biftlrcaţiile: modelul Hrusselator 107

Un model rezolvabil de bifurcaţie..... 115
Structuri coerente în chimie şi îu biol ogie..... 119
Ecologia..... 121
Remarci finale..... 126

Capitolul 6. Fluctuaţii <le iipechillbru..... 127
Insuccesul legii numerelor mari.....127
Jocuri chimice 130
Tranziţii de fază de necchilibru 134
Fluctuaţiile critice îu sisteme de neechilibru..... 236
Oscilaţiile şi violarea simetriei timpului..... 139
Limitele complexităţii..... 140
Efectul zgomotului mediului înconjurător..... 142
Concluzii..... 145

Partea a III-a. **PUNTEA DINTRE EXISTENŢĂ ŞI DEVENIRE 147**

Capitolul 7. Teoria cinetică..... 147
Introducere 147
Teoria cinetică a lui Boltzmann..... 151
Corelaţiile şi entropia întineririi 156
Entropia Gibbs..... 161
Teorema Poincare-Misra 162
O nouă complementaritate..... 164

Capitolul 8. Teoria microscopică a proceselor ireversibile 169
Ireversibilitatea şi extinderea formalismului mecanicii clasice şi al celei cuantice..... 169
O nouă teorie a transformării..... 171
Construcţia operatorului entropiei şi teoria transformării. Transformarea brutarului..... 176
Operatorul entropiei şi catastrofa Poincare 180
Interpretarea microscopică a principiului al doilea al termo dinamicii. Moduri colective.....183
Particule şi disipare. Unmicrocosmos nehamiltonian 186

Capitolul 9. Legile schimbării 190
Dilema lui Einstein..... 190
Timpul şi schimbarea..... 192
Timpul şi entropia ca.....operatori 195
Niveluri ale descoperii..... 199
Trecut şi viitor 201
O lume deschisă..... 203

ANEXE 205
Anexa A. Operatorii timp şi entropie pentru „transformarea brutarului".....205
Anex» li. Rezonanţele şi descrierea cinetică..... 216
Anexa C. Entropia, măsurarea şi principiul suprapunerii in mecanica cuantică.....224

Stări pure şi amestecuri..... 224
Operatorul entropie şi generatorul.....mişcării 225
Superoperatorul entropie 227
Anexa D. Coerenţa şi caracterul aleatoriu în teoria cuantică . . 230
Operatori şi superoperatori 230
Regulile clasice de comutare..... 232
Regulile cuantice de comutare..... 234
Concluzii..... 235
***Bibliografie*..... 237**
***Indice de autori* 242**
***Inaiee de nume* 244**

PREFAŢĂ

Subiectul acestei cărţi este timpul. Aş fi vrut s-o intitulez *Timpul, dimensiune -uitată,* deşi aceasta i-ar l'i putut surprinde pe unii cititori. Oare nv este timpul implicat de la început în dinamică, în stud ui mişcării? Nu este un element de o importanţă deosel: ită în teoria relativităţii restrînse ? Răspunsul este cu certitudine da. Pe de altă parte, în descrierea dinamică, fie că este clasică, fie că este cuantică, timpul intervine într-un mod foarte restrîns: ecuaţiile sînt invariante la inversarea timpului, *t* —— *t.* Deşi un tip specific de interacţiune, interacţiunea superslabă, pare să violeze această simetrie a timpului, faptul nu joacă nici un rol în problemele care fac obiectul acestei cărţi.

încă în 1754 d'Alembert observa că timpul apare în dinamică ca un „parametru geometric" (d'Alembert 1754). Iar Lagrange, cu mai mult de o sută, de ani înainte de apariţia lucrărilor lui Einstein şi Minkowski, a mers atît de departe îneît să numească dinamica o geometrie cu patru dimensiuni (Lagrange, 1796). în această concepţie,

viitorul şi trecutul joacă un rol identic. Liniile universului, traiectoriile urmate de atomii sau particulele care constituie universul nostru, pot fi parcurse fie spre viitor, fie spre trecut.

Concepţia statică despre lume îşi află originea în ştiinţa occidentală (Sambursky 1963). Şcoala din Milet, al cărui ilustru exponent a fost Thalcs, a lansat ideea materiei primordiale, strîns legată de conceptul de conservare **a** materiei. Pentru Thalcs o substanţă anumită (ca, **de** exemplu, apa) constituie o materie primordială; de aceea **toate** modificările survenite în fenomenele fizice, ca dez**voltarea** şi descompunerea, trebuie să fie doar iluzii.

Fizicienii şi chimiştii ştiu că o tratare în care trecutul şi viitorul joacă acelaşi rol nu poate fi aplicată tuturor fenomenelor. Oricine poate observa că două lichide turnate în acelaşi vas difuzează pentru a se obţine în final un amestec omogen. în această experienţă sensul timpului este esenţial. Observăm omogenizarea progresivă, iar uni-direcţionalitatea timpului devine evidentă din faptul că nu observăm separarea spontană a celor două lichide amestecate. Multă vreme astfel de fenomene au fost excluse din descrierea furtdamentală a fizicii. Toate procesele orientate în timp erau considerate efecte ale unor condiţii iniţiale „improbabile".

După cum se va vedea în capitolul 1, la începutul acestui secol punctul de vedere static era aproape unanim acceptat de oamenii de ştiinţă. Dar de atunci ne-am îndepărtat mult de el. Un punct de vedere dinamic, în care timpul joacă un rol esenţial, predomină aproape în ţoate domeniile ştiinţei. Conceptul de evoluţie pare să fi devenit problema centrală a înţelegerii universului fizic ; el a apărut cu forţă deosebită în secolul al XlX-lea. Este remarcabil că el a apărut aproape simultan în fizică, biologie şi sociologie, deşi în fiecare a îmbrăcat sensuri specifice. în fizică a fost introdus prin *principiul al doilea al termodinamicii,* celebra lege a creşterii entropiei, care este unul dintre subiectele principale ale acestei cărţi.

în viziunea clasică, principiul al doilea exprima

creşterea dezordinii moleculare; conform formulării lui Boltz- mann, echilibrul termodinamic corespunde stării de „probabilitate" maximă. în biologie şi sociologie evoluţia are o semnificaţie opusă, ea desemnînd transformările spre grade superioare de complexitate. Cum putem oare lega aceste semnificaţii ale timpului — timpul ca mişcare, din dinamică ; timpul legat de ireversibilitate, ca în termodinamică ; timpul ca istorie, ca în biologie şi sociologie ? Evident aceasta nu este o întreprindere uşoară. Cu toate acestea, trăim într-un univers unic. Pentru a construi o imagine coerentă a lumii în care trăim trebuie să găsim o cale de a trece de la o descriere la alta.

Scopul principal al acestei cărţi este de a transmite cititorului convingerea mea că trăim într-o perioadă de revoluţie ştiinţifică -- o perioadă în care chiar poziţia şi semnificaţia unei abordări ştiinţifice suferă reevaluări, **o** perioadă care nu diferă de naşterea abordării ştiinţifice în Grecia antică sau de renaşterea ei în vremea lui Galilei.

Orizontul nostru ştiinţific a fost îmbogăţit de multe descoperiri fundamentale. Iată numai cîteva: quarcmile din fizica particulelor elementare ; obiecte stranii ca pulsa- rii din univers; progresul ulterior al biologiei moleculare. Acestea sînt pietrele de hotar ale timpului nostru, deosebit de bogat în descoperiri importante. Cu toate acestea, cînd vorbesc de revoluţie ştiinţifică mă gîndesc la altceva poate mai subtil. Noi am crezut în „simplitatea" lumii microscopice — a moleculelor, atomilor, particulelor elementare — de la începuturile ştiinţei occidentale. în acest caz, ireversibilitatea şi evoluţia apar ca iluzii legate de comportarea colectivă a unor obiecte simple prin natura lor. Această concepţie, care din punct de vedere istoric reprezintă una dintre forţele motrice ale ştiinţei occidentale, poate cu greu fi menţinută în zilele noastre. Particulele elementare pe care le cunoaştem sînt- obiecte complexe, care pot fi produse şi se pot dezintegra. Dacă există simplitate în fizică şi chimie, aceasta nu se află în modelele

microscopice. Ea se află în reprezentările macroscopice idealizate, ca cele din mişcarea simplă, de exemplu cea a oscilatorului armonic sau a problemei celor două corpuri. Dacă utilizăm astfel de modele pentru a descrie comportarea unor sisteme mari sau foarte mici, simplitatea se pierde. Din moment ce nu mai credem în simplitatea lumii microscopice, trebuie să reevaluăm rolul timpului. Ajungem astfel la teza principală a acestei cărţi care se poate formula după cum urmează:

în primul rînd, procesele ireversibile sînt la fel de *reale* ca şi cele reversibile; ele nu corespund unor aproximaţii suplimentare pe care din anumite necesităţi le suprapunem peste legi ce implică un timp reversibil.

În al doilea rînd, procesele ireversibile joacă un rol *constructiv* fundamental în lumea fizică ; ele stau la baza unor importante -procese coerente care se manifestă cu claritate deosebită la nivel biologic.

În al treilea rînd, ireversibilitatea este înrădăcinată adînc în dinamică. Se poate afirma că ireversibilitatea începe acolo unde conceptele de bază ale mecanicii clasice sau cuantice (ca de exemplu traiectoriile sau funcţiile de undă) încetează să mai fie observabile. Ireversibilitatea nu reprezintă o aproximaţie suplimentară, introdusă în legile dinamicii, ci cuprinderea dinamicii într-un formalism mai larg. Astfel, după cum se va vedea, există o formulare microscopică care depăşeşte formulările convenţionale ale mecanicii clasice şi cuantice şi prezintă *explicit* rolul proceselor ireversibile.

Această formulare conduce la un tablou unificat, care ne permite să stabilim legături între multe aspecte ale observaţiilor noastre asupra sistemelor fizice şi biologice. Astfel, nu Se urmăreşte „reducerea" fizicii şi biologiei la o singură schemă, ci definirea clară a diferitelor niveluri de descriere şi prezentarea condiţiilor care permit trecerea de la un nivel la altul.

Este bine- cunoscut rolul reprezentărilor geometrice în fizica clasică. Fizica clasică se bazează pe geometria euclidiană, pe cînd realizările moderne din relativitate şi alte domenii sînt strîns

legate de extinderi ale conceptelor geometrice. Dar să ne referim la cealaltă extremă : teoria cîmpului utilizată de embriologi pentru a descrie fenomenele complexe ale morfogenezei. Pentru cineva străin de biologie vizionarea unui film ce prezintă, de exemplu, dezvoltarea embrionului puiului de găină reprezintă o experienţă şocantă. Asistăm la organizarea progresivă a spaţiului biologic, în care fiecare eveniment se desfăşoară la uh anumit moment şi într-o regiune, astfel incit să fie posibilă coordonarea procesului ca un tot. Acest spaţiu este funcţional şi nu geometric. Spaţiul geometric standard, spaţiul euclidian, este invariant la translaţii sau rotaţii. Nu acelaşi lucru se poate afirma despre spaţiul biologic. în acest spaţiu evenimentele sînt procese localizate în spaţiu şi timp şi nu doar simple traiectorii. Astfel, sîntem foarte- aproape de punctul de vedere aristotelic asupra cosmosului (vezi Sambursky, 1963), care a subliniat contrastele dintre lumea eternă şi divină a traiectoriilor şi lumea naturii sublunare, a cărei descriere a fost influenţată în mod clar de observaţiile biologice :

Kf

,.Strălucirea corpurilor cereşti ne incintă mai mult decit contemplarea lucrurilor obişnuite, deoarece Soarele şi stelele nici nu se nasc, nici nu se dezintegrează, ci sint et. rne şi divine. Dar cerurile sînt înalte şi depărtate, iar informaţiile pe care simţurile noastre ni le furnizează despre obiectele cereşti sint sărace şi neclare. în acelaşi timp creaturile vii >e află în. jurul nostru şi dacă dorim putem aduna cunoştinţele ample şi igure despre fiecare dintre ele şi despre toate. Dacă frumuseţea unei tatui ne face plăcere, cum ar putea fiinţele vii să nu ne incinte ; cu atît mai mult cu cit in spiritul filosofici sintem iu căutarea cauzelor şi 'dentificăm dovezile concepţiei. Atunci se vor dezvălui pretutindeni scopul şi legile profunde ale naturii, toate tinzind în opera sa variată spre o formă sau alta a Kiumosului'[4*].

Deşi aplicarea la fizică a concepţiilor biologice ale lui Aristctel a avut consecinţe nefavorabile, teoria medernă a bifurcaţiilor şi instabilităţilor ne permite să înţelegem că cele două concepte — lumea geometrică şi lumea organizată, funcţională — nu sînt incompatibile. Cred că acest pas înainte

* **Aristotel, citat de Haraway, 1976.**

va avea o influentă durabilă.

Credinţa în „simplitatea" nivelului microscopic aparţine acum trecutului. Există însă şi o a doua raţiune, pentru care sînt convins că sîntem în plină revoluţie ştiinţifică. Ştiinţa clasică (adesea numită galileiană) privea lumea ca un „obiect" şi încerca să descrie lumea fizică privind-o ca pe un obiect exterior de analiză, căruia nu-i aparţinem. Această atitudine a avut un succes imens în trecut. Am ajuns însă la limita acestui . punct de vedere galileian (Koyre, 1968). Pentru a mai progresa în viitor trebuie să ne înţelegem mai bine poziţia, punctul de vedere cu care începem să descriem universul fizic. Nu înseamnă că trebuie să ne întoarcem la un punct de vedere subiectiv al ştiinţei, dar trebuie într-un anume sens să legăm cunoaşterea de trăsăturile caracteristice ale .vieţii.. Jacques Monod a denumit sistemele vii „aceste obiecte stranii' şi ele sînt într-ade- văr stranii comparativ cu lumea „fără viaţă" (Monod, 1970). De aceea, unul dintre obiectivele mele este să încerc să clarific cîteva trăsături generale ale acestor obiecte. Această discuţie n-ar fi fost posibilă fără progresele fundamentale ale biologiei moleculare. Există însă şi alte aspecte ce trebuie amintite şi anume că organismele vii sînt entităţi depărtate de echilibru,- separate prin instabilităţi de lume a echilibrului şi, mai mult, că organismele vii sînt în mod necesar obiecte „mari", macroscopice, cărora le trebuie o stare de agregare, coerentă pentru a produce biomoleculele complexe, care fac. posibilă 1 crpctuarca vieţii.

Răspunsul la întrebarea „care este, sensul pe care îl atribuim unei descrieri a lumii fizice, sau din ce punct de vedere descriem această, lume ?" trebuie să încorporeze toate aceste caracteristici gcmiale. Răspunsul poate fi numai acela că pornim de la nivel macrescopic şi toate rezultatele măsurătorilor,, chiar cele ale lumii microscopice, se reflectă la un anumit punct tot la nivelul macroscopic. Aşa cum a subliniat Bohr, există anumite *concepte primitive ;* ele nu sînt apriorice, dar fiecare imagine a lumii trebuie să fie compatibilă cu existenţa lor (Bohr, 1948). Acest fapt introduce un clement de self-consistenţă în

reprezentarea noastră a lumii fizice. De exemplu, sistemele vii au un simţ al sensului timpului pe care experimentele l-au evidenţiat chiar şi la cele mai simple organisme monocelulare. Acest sens este unul dintre aceste „concepte primitive”. Nici o ştiinţă — fie a reversibilităţii timpului, ca dinamica, fie a proceselor ireversibile — nu ar putea exista fără acest sens al timpului. De aceea, faptul că putem acum găsi rădăcinile acestui sens al timpului, la baza fizicii şi chimiei, reprezintă unul dintre cele mai interesante aspecte ale teoriei structurilor disipative, tratate în capitolele 4 şi 5. Această descoperire justifică în mod natural sensul temporal, pe care ni l-am atribuit nouă. Conceptul de timp este mult mai complex decît ne-am aşteptat. Timpul asociat cu mişcarea a reprezentat numai primul aspect pe care l-am putut încorpora firesc în structurile teoretice ale mecanicii clasice sau cuantice.

Putem merge mai departe. în această carte va fi descrisă una dintre cele mai surprinzătoare noutăţi, apariţia unui „al doilea timp”, un timp cu rădăcini adînci în fluctuaţiile care există la nivel microscopic, dinamic. Acest nou timp nu mai este un simplu parametru ca în mecanica clasică sau cuantică; el este mai curînd un operator asemănător celor care descriu mărimile în mecanica cuantică. De ce avem nevoie de operatori pentru a descrie complexitatea neaşteptată a lumii microscopice este una dintre cele mai interesante aspecte ale consideraţiilor ce vor fi abordate în această carte.

Evoluţia recentă a ştiinţei poate conduce la o mai bună integrare a concepţiilor ştiinţifice în cadrul culturii occidentale. Nu există nici un dubiu asupra faptului că, în ciuda succeselor sale, dezvoltarea ştiinţei a generat o formă de stress cultural (Snow, 1964). Existenţa a „două culturi” se datoreşte nu numai lipsei de curiozitate reciprocă, dar, cel puţin parţial, şi faptului că abordarea ştiinţifică a contribuit aşa de puţin la elucidarea unor probleme ale timpului şi evoluţiei în literatură şi artă. Deşi această carte nu tratează probleme legate de filosofie şi ştiinţele umaniste, menţionez că acestea sînt examinate de colega mea Isabelle

Stengers şi de mine în altă carte. *La nouvelle alliance*[†] (Ed. Gallimard, 1979). Este interesant de amintit că atît în Europa, cît şi în Statele Unite există un curent puternic, care încearcă să apropie problemele filosofice cu cele ale ştiinţei. Citãm de exemplu, lucrările lui Serres, Moscovici, Morin şi alţii, în Franţa, ca şi articolul sfidător al lui Robert Brustein, intitulat „Dramă în era lui Ein- stein", publicat în *Ncw York Timcs* din 7 august 1977, care reevaluează rolul cauzalităţii în literatură.

A afirma că civilizaţia occidentală este centrată 'în jurul timpului nu reprezintă probabil o exagerare. Oare acest fapt are vreo legătură cu caracteristica fundamentală a punctului de vedere adoptat în Vechiul şi în Noul Testament ?

Concepţia „în afara timpului" a fizicii clasice trebuia inevitabil să intre în conflict cu concepţiile metafizice ale lumii occidentale. Nu întîmplător întreaga istorie a filo- sofiei de la Kant la Whitehead a reprezentat fie o încercare de a elimina această dificultate prin introducerea unei alte realităţi (de exemplu lumea noumenului a lui Kant), fie un nou mod de descriere în care timpul şi libertatea mai curînd decît determinismul ar trebui să joace rolul fundamental. Oricum ar sta lucrurile, timpul şi schimbarea sînt esenţiale în biologie şi în evoluţia socioculturală. Ceea ce fascinează la schimbările culturale şi sociale, în contrast cu evoluţia biologică, este timpul scurt în care se produc. De aceea -cei interesaţi în probleme culturale şi sociale trebuie să ia în considerare intr-un fel sau altul timpul şi legile schimbării; poate că şi reciproca este valabilă: cei interesaţi în problema timpului, din contra, nu pot evita implicarea în schimbările culturale şi sociale contemporane.

Fizica clasică, chiar prelungită de mecanica cuantică şi relativitate ne-a oferit modele relativ modeste despre evoluţia în timp. Legile deterministe ale fizicii, care la un moment dat erau singurele legi acceptabile, ne apar astăzi ca simplificări grosiere, caricaturi ale evoluţiei. Atît în mecanica clasică, cît şi în cea cuantică se părea că,

---

† **Tradusă în limba română, „Noua alianţă", Editura Politică, Bucureşti 1984 (n.t.).**

dacă am „cunoaşte” cu suficientă precizie starea unui sistem la un moment dat, viitorul (ca şi trecutul) ar putea fi prezis în principiu. Desigur aceasta este o problemă pur conceptuală; de fapt ştim bine că nu putem prezice nici dacă va ploua să zicem peste o lună. Şi totuşi acest cadru teoretic pare să indice că într-un anume sens prezentul „conţine” deja trecutul şi viitorul. După cum vom vedea, lucrurile nu stau astfel. Viitorul nu este conţinut în trecut.. Chiar în fizică, ca şi în sociologie, nu se pot prezice decît anumite „scenarii”. Poate că şi numai pentru acest motiv participăm la o aventură fascinantă, în care, după cuvintele lui Niels Bohr, sîntem „atît spectatori, cît şi actori”.

Această carte a fost scrisă la un nivel mediu. Astfel cititorul trebuie să fie familiarizat cu instrumentele de bază ale fizicii teoretice şi chimiei teoretice. Am sperat că adoptînd acest nivel pot oferi unui grup larg de cititori o introducere simplă într-un domeniu ale cărui implicaţii mi se par vaste.

Cartea este organizată după cum urmează: un capitol introductiv este urmat de o scurtă trecere în revistă a ceea ce am putea numi fizica „existenţei” (mecanica clasică şi cuantică). Voi înfăţişa numai limitele mecanicii clasice şi cuantice, pentru a transmite cititorului convingerea mea că aceste domenii nu numai că sînt departe de a fi închise, dar sînt în plină dezvoltare rapidă. înţelegerea noastră este satisfăcătoare numai cînd ne aplecăm asupra problemelor celor mai simple. Din nefericire, multe dintre conceptele populare despre structura ştiinţei au la bază extrapolări improprii ale acestor situaţii simple. Apoi atenţia se mută la fizica „devenirii”, la termodinamică în forma ei modernă, la autoorganizare şi rolul fluctuaţiilor. în trei capitole sînt studiate metodele de care dispunem în prezent pentru a stabili o punte între existenţă şi devenire ; acestea fac uz de teoria cinetică' şi dezvoltările ei recente. Numai în capitolul 8 există consideraţii mai tehnice ; cititorii care nu posedă baza necesară pot trece direct la capitolul 9, în care[1] sînt rezumate şi principalele

concluzii din capitolul 8. Poate că cea mai importantă concluzie este că ireversibilitatea începe acolo unde se termină mecanica clasică şi cuantică. Aceasta nu înseamnă că mecanica clasică şi cuantică au devenit incorecte, ci mai curînd că ele corespund unor idealizări care depăşesc posibilităţile conceptuale ale observaţiei. Traiectoriile sau funcţiile de undă au un sens fizic numai dacă le putem atribui un context observabil, ceea ce nu mai este posibil cînd ireversibilitatea devine o parte a tabloului fiziic. Astfel cartea prezintă o panoramă a problemelor ce pot servi ca introducere la o înţelegere mai complexă a timpului şi a schimbării.

Toate trimiterile bibliografice se află la sfîrşitul cărţii. Printre ele se află trimiteri cheie, care pot ajuta cititorul interesat să-şi adîncească cunoştinţele ; altele sînt publicaţii originale, de interes special în contextul acestei cărţi. Selecţia bibliografiei este arbitrară şi cer scuze cititorului pentru orice omisiune. De importanţă deosebită este cartea scrisă de G. Nicolis şi de mine, intitulată *Auto- organizarea în sisteme de neechilihru* („Seif Organization in Non-equilibrium Systems", Wiley — Interscience, 1977).

în prefaţa la ediţia din 1959 a lucrării sale *Logica descoperirii ştiinţifice*‡ Karl Popper scria: „Există cel puţin o problemă filosofică în care orice om gînditor este interesat. Aceasta este problema cosmologiei: problema înţelegerii lumii, incluzîndu-ne aici pe noi şi cunoştinţele noastre ca parte a lumii". Scopul acestei cărţi este de a dovedi că realizările recente din fizică şi chimie au contribuit la rezolvarea problemei aşa de frumos formulată de Popper,

în orice realizare ştiinţifică importantă există un element de surpriză. Ne aşteptăm la noi rezultate mai ales din studiul particulelor elementare şi din soluţiile la probleme cosmologice. Trăsătura nouă şi surprinzătoare a conceptului de ireversibilitate la nivel intermediar, macrosco- pic conduce la o revizuire a instrumentelor de bază ale fizicii şi

‡ **Karl Popper, *Logica descoperirii ştiinţifice* (trad. din limba engleză), Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981.**

chimiei, adică ale mecanicii clasice şi cuantice. Ireversibilitatea introduce trăsături neaşteptate, care, dacă sînt înţelese adecvat, oferă cheia tranziţiei de la existenţă la devenire.

încă de la originile ştiinţei occidentale problema timpului a constituit o provocare. Aceasta a fost asociată strîns cu revoluţia newtoniană şi a inspirat lucrările lui Boltz- manu. Provocarea există încă, dar sîntem poate mai a- proape de un punct de vedere mai sintetic, care va genera foarte probabil noi progrese în viitor.

Sînt foarte recunoscător colaboratorilor mei din Bruxelles şi Austin pentru ajutorul esenţial pe care mi l-au dat în formularea şi dezvoltarea ideilor ce stau la baza acestei cărţi. Deşi nu pot mulţumi fiecăruia în parte vreau să-mi exprim gratitudinea dr. Alkis Grecos, dr. Robert Herraan şi domnişoarei Isabelle Stengers pentru criticile lor constructive. Datorez mulţumiri speciale dr. Mărie Theodo- sopulu, dr. Jagdish Mehra şi dr. Gregoire Nicolis pentru ajutorul lor constant în pregătirea acestui manuscris.

Octombrie 1979

ILYA ■ PRIGOGINE

CAPITOLUL 1

INTRODUCERE. **TIMPUL ÎN FIZICĂ**

Tratarea dinamică şi limitele ei

în era noastră, cunoştinţele noastre despre ştiinţele naturale au făcut progrese mari. Lumea fizică explorabilă se întinde pe un domeniu dimensional vast. La scară microscopică, ca în fizica particulelor elementare, întîlniin dimensiuni de ordinul a IO^{-22} secunde si $10\sim^{15}$ centimetri. **La** scară macroscopică, ca în cosmologie, timpul poate ti de ordinul a 10^{10} ani (vîrsta universului), iar distanţele de ordinul IO^{28} centimetri (distanţa la orizontul evenimentului, adică cea mai mare distanţă de la care ne mai pot parveni semnale). Poate că mai

importantă decît intervalul enorm de dimensiuni pe care putem descrie lumea fizică este recent descoperita schimbare în comportarea acestei lumi.

La începutul secolului, fizica părea a fi pe punctul de a reduce structura de bază a . materiei la cîteva ,.particule elementare" stabile, ca electronii şi protonii. Acum sîntem departe de o descriere atît de simplă. Indiferent de viitorul fizicii teoretice, particulele elementare par a fi de o astfel de complexitate, încît aforismul despre ,,simplitatea lumii microscopice" • şi-a pierdut valabilitatea.

Aceeaşi schimbare a punctului de vedere a avut loc în astrofizică. Pe cînd fondatorii astronomiei moderne accentuau regularitatea şi caracterul etern al mişcărilor cereşti, astăzi o asemenea afirmaţie se mai aplică în cel mai bun caz la cîteva aspecte limitate, ca de exemplu mişcarea planetelor. Indiferent ce studiem, în loc să găsim stabilitate şi armonie, descoperim procese de evoluţie ce au ca urmare diversificarea şi creşterea complexităţii. Această modificare în viziunea noastră despre lumea fizică ne determină să investigăm ramuri ale matematicii şi fizicii teoretice, care ar putea deveni interesaftte în noul **context.**

Pentru Aristotel fizica a fost ştiinţa proceselor, a modificărilor ce apar în natură (Ross, 1955). Pentru Galilei şi alţi fondatori ai fizicii moderne singura schimbare exprimabilă în termeni matematici precişi a fost acceleraţia, variaţia stării de mişcare. Astfel s-a ajuns la ecuaţia fundamentală a mecanicii clasice, care leagă acceleraţia de forţa F,

$$m\frac{\mathrm{d}^2\mathbf{r}}{\mathrm{d}t^2} = \mathbf{F}. \qquad (1\text{-}1)$$

Din acel moment timpul fizic a fost identificat cu timpul *t,* care apare în ecuaţia clasică de mişcare. Ne putem închipui lumea fizică ca o colecţie de traiectorii ca în figura 1.1, care prezintă un univers ,,unidimensional".

Traiectoria reprezintă poziţia *X (t)* a unei particule de probă în funcţie de timp. Trăsătura importantă a dinamicii este că nu distinge între viitor şi trecut. Ecuaţia (1.1) este invariantă faţă de inversarea timpului *t* — *- — t:* ambele mişcări, A — „înainte" în timp şi B — „înapoi" în timp, sînt posibile. Dacă nu se introduce un sens al timpului, procesele de evoluţie nu pot fi descrise într-o manieră nebanală. De aceea nu este surprinzător că Alexandre Koyre (1968) a definit mişcarea dinamică ca „o mişcare ce nu este legată de timp sau, mai straniu, o mişcare care are loc într-un timp atemporal — o noţiune la fel de paradoxală ca cea de schimbare fără schimbare".,

Dintre schimbările ce au loc în natură, fizica clasică a reţinut numai mişcarea. în consecinţă, aşa cum a arătat Henri Bergson (Evolution creatrice, 1907; vezi Bergson, 1963) şi .alţii, totul este dat în fizica clasică : schimbarea nu este nimic altceva decît o negare a devenirii, iar timpul, un parametru, care rămîne neafectat de transformarea pe care o descrie. Imaginea unei lumi stabile, o lume care evită procesul devenirii a rămas pînă acum idealul însuşi al fizicii teoretice. Dinamica lui Isaac Newton, completată de marii lui succesori ca Pierre Laplace, Joseph Lagrange şi Sir William Hamilton, părea să formeze un sistem universal *închis,* capabil

să răspundă la orice întrebare. Aproape în virtutea unei definiţii, orice problemă pentru care dinamica nu avea o soluţie era respinsă ca o pseudoproblemă. Astfel, dinamica părea să faciliteze accesul omului la realitatea fundamentală. în această viziune, restul realităţii (incluzîndu-1 pe om) apărea ca o iluzie lipsită de semnificaţie fundamentală.

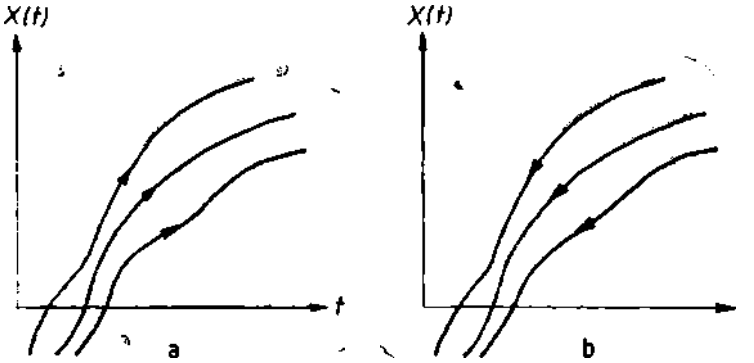


Fig. 1.1. Linii ale universului indicînd evoluţia în timp a coordonatei *X(t)* corespunzătoare unor condiţii iniţiale diferite : (a) evoluţia înainte în timp; (b) evoluţia înapoi în ..

Astfel, scopul principal al fizicii a devenit identificarea nivelului microscopic la care se poate aplica dinamica ; această lume microscopică putea în acest caz servi în explicarea tuturor fenomenelor observabile. în acest punct fizica clasică se suprapune cu programul atomiştilor greci, în forma enunţată de Democrit: „Numai atomii şi vidul".

Astăzi ştim cu toţii că dinamica newtoniană descrie numai o parte din experienţa noastră ; ea se aplică obiectelor la scara noastră, ale căror mase sînt exprimate în grame sau tone şi ale căror viteze sînt mult mai mici decît viteza luminii. Ştim bine că validitatea dinamicii clasice este limitată de constante universale, dintre care cele mai importante sînt *h,* constanta lui Planck a cărei valoare în sistemul GGS este de $6x10^{-27}$ erg-s- şi *c,* viteza luminii (~3 $X10^{10}$ cm/s). Cînd ne apropiem de dimensiuni foarte mici (ale atomilor sau particulelor „elementare") sau ale obiectelor hiperdense (stele neutronice sau găuri negre) se produc fenomene noi. Pentru a ne ocupa de astfel

de fenomene, înlocuim dinamica newtoniană cu mecanica cuantică (care ia în considerare valoarea finită a lui *h)* şi cu dinamica relativistă (care ia în considerare pe *c).* Aceste forme de dinamică, deşi, prin ele însele destul de revoluţionare, au moştenit însă ideea fizicii newtoniene — un univers static, un univers al *existenţei fără devenire.*

Înainte însă de a mai discuta aceste concepte, trebuie să ne întrebăm dacă fizica poate fi într-adevăr identificată cu o anumită formă a dinamicii. Această întrebare trebuie explicată. Ştiinţa nu este un subiect închis. Exemple sînt recentele descoperiri în domeniul particulelor elementare, care ne arată în ce măsură înţelegerea noastră teoretică se află în urma datelor experimentale. în primul rînd, să discutăm rolul mecanicii clasice şi cuantice în fizica moleculară pe care o înţelegem cel mai bine. Putem oare descrie, cel puţin calitativ, proprietăţile esenţiale ale materiei numai în termenii mecanicii clasice sau cuantice? Să considerăm o succesiune de proprietăţi tipice ale materiei. în ceea ce priveşte proprietăţile spectroscopice, ca emisia sau absorbţia de lumină, mecanica cuantică a înregistrat fără îndoială un succes imens iu prezicerea poziţiilor liniilor de absorbţie şi emisie. Dar dacă ne referim la alte proprietăţi ale materiei (de exemplu căldura specifică) trebuie să depăşim cadrul strict al dinamicii. De ce încălzirea unui mol de hidrogen de la 0°C la 10°C se face cu aceeaşi cheltuială de energie la volum sau la presiune constantă? Pentru a răspunde la această întrebare ne trebuie nu numai cunoştinţe de structura moleculelor (ce poate fi descrisă de mecanica clasică sau cuantică), dar trebuie să presupunem că, indiferent de istoria lor, două probe oarecare de hidrogen vor ajunge la aceeaşi stare „macroscopică" după un anumit timp. Astfel sesizăm o legătură eu a doua lege a termodinamicii, care va fi tratată pe scurt în paragraful următor şi care va juca un rol esenţial pe tot parcursul acestei cărţi.

Rolul noţiunilor nedinamice devine- şi mai însemnat cînd studiem proprietăţi de neechilibru, ca viscozitatea şi difuzia. Pentru calculul acestor coeficienţi trebuie să dezvoltăm o formă de teorie

cinetică sau un formalism ce se bazează pe o „ecuaţie principală” (vezi capitolul 7). Detaliile de calcul nu sînt importante. Esenţial este să ne dăm seama că, în afara instrumentelor de calcul ale dinamicii clasice sau cuantice, avem nevoie de altele suplimentare, de care ne vom ocupa în trecere, înainte de a investiga poziţia lor relativă faţă de dinamică. Atunci ne vom întîlni cu subiectul principal al cărţii: rolul timpului în descrierea universului fizic.

Principiul al doilea al termodinamicii

După cum am menţionat deja, dinamica descrie procese în care sensul timpului nu are importanţă. Există în mod clar alte situaţii în care acest sens are un rol esen-

ţial. Dacă încălzim o parte a unui corp macroscopic şi apoi îl izolăm termic, observăm că temperatura se uniformizează treptat. în astfel de procese timpul îşi dezvăluie „unilateralitatea". Inginerii şi chimiştii fizicieni au studiat în detaliu astfel de procese încă de la finele secolului al XVIII-lea. Al doilea principiu al termodinamicii **în** formularea lui Rudolf Clausius (vezi Planck, 1930) rezumă surprinzător trăsăturile caracteristice ale acestor procese. Clausius a luat în considerare sisteme izolate, ce nu schimbă nici energie nici materie cu mediul înconjurător. în acest caz legea a doua implică existenţa unei funcţii S, entropia, care creşte monoton pînă ce atinge o valoare maximă în starea de echilibru termodinamic.

$$\frac{dS}{dt} \geqslant 0. \qquad (1.2)$$

Această formulare poate fi uşor extinsă la sistemele care schimbă energie şi materie cu mediul înconjurător (vezi figura 1.2).

Trebuie să distingem doi termeni în variaţia entropiei dS: primul d^S este transferul de entropie prin frontierele sistemului; al doilea d,S reprezintă entropia produsă în sistem. în conformitate cu principiul al doilea, entropia generată în sistem este

pozitivă.

dS = d_dS + d_iS > (1-

în cadrul acestei formulări, distincţia fundamentală între procese reversibile şi ireversibile esenţială. Numai procesele **ireversibile** sînt **producătoare de** entropie. Exemple**ntr**pie

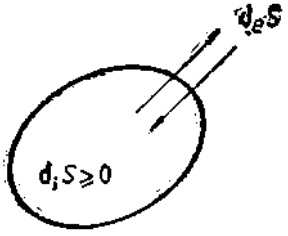


Fig. 1.2. Sistem deschis. djS reprezintă producţia de entropie, iar

ireversibile sînt reacţiile chimice, conducţia căldurii şi difuzia. Pe de altă parte, procesele reversibile pot fi reprezentate de propagarea

sunetului la limita la care absorbţia undei este neglijată. Astfel, principiul al doilea al termodinamicii stabileşte că procesele ireversibile conduc la o formă de unilateralitate a timpului. Sensul pozitiv al timpului este asociat cu creşterea entropiei. Să ilustrăm acum cît de puternic şi specific apare unilateralitatea timpului în principiul al

doilea. Ea postulează existenţa unei funcţii avînd proprietăţi specifice, astfel incit intr-un sistem izolat aceasta nu poate decît şă crească în timp. Astfel de funcţii joacă un rol însemnat în teoria modernă a stabilităţii, iniţiată de opera clasică a lui Alexander Liapunov (bibliografie se poate găsi în Nicolis şi Prigogine, 1977).

Există şi alte cazuri de unilateralitate a timpului. De exemplu, în interacţiunea superslabă ecuaţiile .dinamicii nu admit inversarea t —§ —t. Dar acestea sînt forme *mai sla'ot* -de unilateralitate ; ele pot fi tratate în cadrul descrierii dinamice şi nu corespund unor procese ireversibile în sensul introdus de principiul al doilea.

Deoarece ne vom concentra atenţia asupra proceselor care conduc la funcţii Eiapunov, această noţiune trebuie examinată mai detaliat. Fie un sistem a cărui evoluţie este descrisă de anumite variabile X_{it} care pot, de exemplu, reprezenta concentraţiile unor specii chimice. Evoluţia unui astfel de sistem poate fi dată de ecuaţii de viteză de forma

$$\frac{dA\backslash}{dZ} \qquad (\{X_i\}) \qquad \textbf{(1-}$$

în care F, este viteza totală de producere a componentului *Xi;* există o astfel de ecuaţie pentru fiecare component (exemple în capitolele 4 şi 5). Să presupunem că pentru $X.; = 0$ toate vitezele de reacţie se anulează. Acesta este deci un *punct de echilibru* al sistemului. Acum ne putem întreba: dacă pornim de la valori diferite de zero ale concentraţiilor, X_{it} poate sistemul evolua spre un punct de echilibru $X, = 0$? în terminologia modernă este starea Xi — 0 un *atractor* ? Funcţiile lui Liapunov ne permit să abordăm această problemă. Considerăm o funcţie de ■concentraţii $V V[X_1 ,,X„)$ şi presupunem că aceasta **este** *pozitivă* în regiunea care ne interesează şi se anulează pentru $X = 0$*. Apoi considerăm variaţia lui $V(X_l ,,X„)$ **cu** evoluţia concentraţiei. Derivata în raport cu timpul a acestei

$$\frac{dV}{dt} = \sum \frac{\partial V}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt}$$

§ în general o fu ate fi, de asemenea, ne gativ definită, dar p a derivată trebuie să fie pozitiv definită (vezi de, exemplu, ecuaţia (4.28),,.

funcţii, cînd concentraţiile evoluează conform **cu** ecuaţiile de viteză (1.4), este

(1-5)

Teorema lui Liapunov afirmă că starea de echilibru este un atractor dacă dV/d/, derivata în raport cu timpul **a** lui *V,* are semn opus lui *V,* adică dacă derivata din exemplul nostru este negativă. Sensul geometric al acestei condiţii este evident (vezi fig. 1.3). Pentru- sisteme izolate, al doilea principiu al termodinamicii stabileşte că funcţia lui Liapunov există şi că, pentru astfel ele sisteme, echilibrul termodinamic este un atractor al stărilor de ne-echilibru. Această afirmaţie importantă poate fi ilustrată cu o problemă simplă de conducţie a călduri). Variaţia în timp a temperaturii T este descrisă de ecuaţia clasică Fourier,

în care k este conductibilitatea termică $(k > 0)$. Se poate găsi uşor o funcţie Liapunov pentru această problemă. Fie, de exemplu

$$\Theta(T) = \int \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 dx \geqslant 0. \qquad (1.7)$$

Se poate verifica imediat că pentru condiţii la limită

date.

$$\frac{d}{\copyright} = — \qquad (1.8$$

şi funcţia lui Liapunov *Q(T)* descreşte într-adevăr spre valoarea minimă atunci cînd se atinge echilibrul termic. Invers, distribuţia uniformă de temperatură este un atrac- tor pentru distribuţii iniţiale neuniforme.

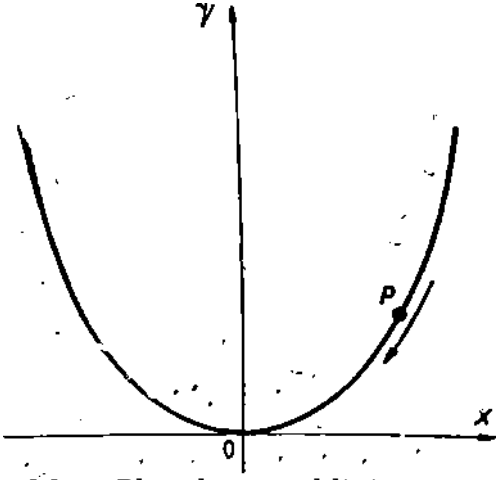


Fig. 1.3. Conceptul de stabilitate asimptotică : dacă o per- turbaţie conduce la punctul *P* sistemul va răspunde printr-

Max Planck a subliniat, pe drept cuvînt, că principiul al doilea al termodinamicii face distincţie între diferite tipuri de stări în natură, unele acţionînd ca atractor pentru altele. Ireversibilitatea este expresia acestei *atracţii* (Planck, 1930).

O astfel de descriere a naturii este în mod clar foarte diferită de descrierea dinamică: două distribuţii de temperatură iniţiale diferite ajung în timp la aceeaşi distribuţie uniformă (fig. 1.4). Sistemul posedă un mecanism intrinsec de „uitare". Tratarea este într-adevăr diferită de punctul de vedere al ,,liniei de univers", în care sistemul urmează întotdeauna o traiectorie dată. Există **o teorie** în dinamică care arată că două traiectorii nu se pot intersecta niciodată ; cel mult ele se întîlnesc asimptotic (pentru t —»- ± oo), în puncte singulare.

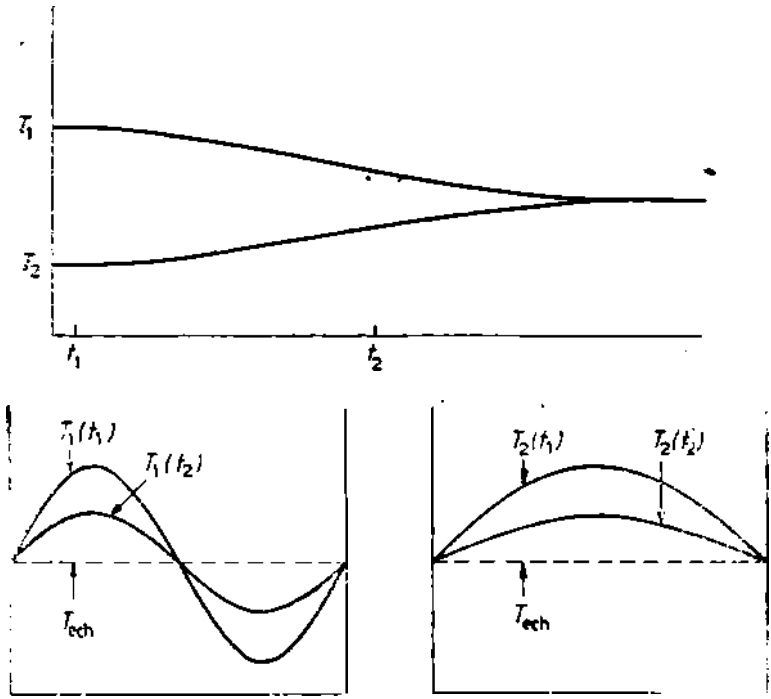


Fig. 1.4. Apropierea de echilibrul termic. Diferite distribuţii iniţiale ca T_1 şi T_2, conduc la aceeaşi distribuţie de temperatură

Să considerăm acum pe scurt modul în care procesele ireversibile pot fi abordate cu ajutorul fenomenelor moleculare.

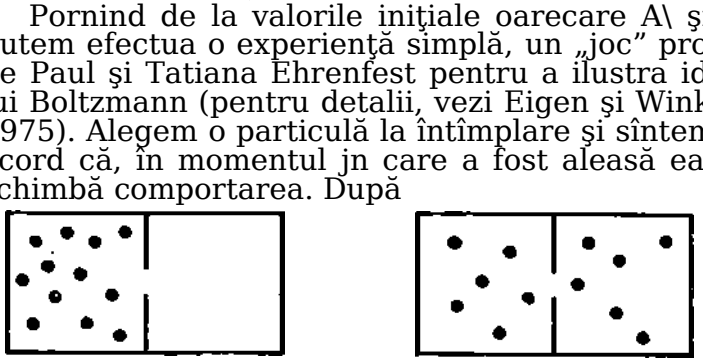
Descrierea moleculară a proceselor ireversibile

Să ne punem în primul rînd întrebarea care este semnificaţia creşterii de entropie din punctul de vedere al moleculelor implicate. Pentru a răspunde, trebuie să cercetăm semnificaţia microscopică a entropiei. Ludwig Boltzmann, primul care şi-a dat seama că entropia este o măsură a dezordinii moleculare, a ajuns la concluzia că legea creşterii entropiei este o lege a dezordinii crescătoare. Să considerăm de exemplu un container împărţit în** două volume egale (fig. 1.5). Numărul P de modalităţi de divizare a .V molecule în două grupe A\ şi N_2 este dată de o formulă com- binatorică simplă,

$$F=\frac{}{W} \qquad (1.9)$$

în care N ! = A'(A^T — 1) (A^T — 2) ... 3.2.1. Mărimea P este numită *numărul de microstări* (vezi Dandau si Lifschitz, **1968*).**

Pornind de la valorile iniţiale oarecare A\ şi N_2 putem efectua o experienţă simplă, un „joc" propus de Paul şi Tatiana Ehrenfest pentru a ilustra ideile lui Boltzmann (pentru detalii, vezi Eigen şi Winkler, 1975). Alegem o particulă la întîmplare şi sîntem de acord că, în momentul jn care a fost aleasă ea, îşi schimbă comportarea. După



a **b**

Fig. 1.5. Două distribuţii diferite aie moleculelor între două compartimente : (a) *N* = = 12, N_2 = 0 ; (b) $N_t = N_4 = 6$. După un timp suficient de lung distribuţia b reprezintă

Fig. 1.6. Un salt aleatoriu monodimensional.

cum ne putem aştepta, după un timp suficient de lung se ajunge la un echilibru în care, exceptînd micile fluctuaţii există un număr egal de molecule în cele două compartimente (Afj $N_2 \sim 2V/2$).

Se poate uşor constata că această situaţie corespunde ■unui maxim al mărimii P şi că în cursul evoluţiei P creşte. Astfel Boltzmann a identificat numărul de microstări, cu entropia, prin relaţia

$$S = k \log P$$

în care k este constanta universală a lui Boltzmann : o creştere de entropie exprimă dezordinea moleculară crescîndă, indicată de creşterea numărului de microstări. într-o astfel de evoluţie condiţiile iniţiale sînt „uitate". Ori de cîte ori un compartiment este mai întîi favorizat cu mai multe particule decît celălalt, această lipsă de simetrie este distrusă în timp.

Dacă P este asociat cu „probabilitatea" unei stări, măsurată prin numărul de microstări, creşterea entropiei corespunde evoluţiei spre starea „cea mai probabilă". Vom reveni mai tîrziu la această interpretare. Conceptul de probabilitate şi-a făcut intrarea în fizica teoretică prin intermediul interpretării moleculare a ireversibilităţii. Acesta a fost un pas decisiv în istoria fizicii moderne.

Acest tip de argumentare probabilistică poate fi exploatat în continuare pentru a obţine formulări cantitative, care descriu modul în care procesele ireversibile evoluează în timp. Fie de exemplu cunoscuta mişcare haotică, un model idealizat dar eficace al mişcării browniene. în cel mai simplu exemplu, mişcarea haotică, unidimensională, **o** moleculă face o tranziţie de un pas la intervale de timp regulate (fig. 1.6). Molecula aflîndu-se iniţial în origine, vrem să calculăm probabilitatea ca ea să se afle în punctul m după A' salturi. Dacă se presupune că probabilitatea unei molecule de a se deplasa înainte sau înapoi este **1/2, se** găseşte că

Astfel, pentru a ajunge în punctul *m* după A paşi, ea trebuie să facă (1V + *m)* paşi spre dreapta şi (A — *m)* spre stingă. Ecuaţia (1.11) dă numărul unor astfel de secvenţe distincte, multiplicate cu probabilitatea totală a unei succesiuni arbitrare de A paşi. (Pentru detalii, vezi Chandrasekhar, 1943).

După dezvoltarea factorialelor, se obţine formula asimptotică, corespunzătoare unei distribuţii gaussiene,

$$U>,.V) =(2.)'« \qquad (112$$

Dacă se utilizează notaţia $D = — ni^2$, unde *l* este distanţa între două locuri şi *n* numărul de deplasări pe unitatea de timp, se poate scrie

$$Wlx.t) =\text{-------!---------}_{e}\text{-A=/w<} \qquad \cdot\ (1\ 13\backslash$$

în care $x = ml$. Aceasta este soluţia unei ecuaţii de difuzie unidimensională, identică ca formă cu ecuaţia Fourier (ecuaţia (1.6), în care locul lui *k* este luat de D). Evident acesta este un exemplu foarte simplu ; în capitolul 7 se vor studia tehnici mai sofisticate pentru deducerea proceselor ireversibile din teoria cinetică. Acum ne putem totuşi pune întrebările fundamentale: care este poziţia proceselor ireversibile în descrierea lumii fizice ? ; care este relaţia dintre aceste procese şi dinamică?

Timpul şi dinamica

în dinamica clasică şi în cea cuantică legile fundamentale ale fizicii sînt simetrice în timp. Ireversibilitatea termodinamică corespunde unei anumite aproximaţii adăugate dinamicii. Un exemplu citat adesea a fost dat de Josiah Gibbs (1902) : dacă punem o picătură de cerneală neagră în apă şi amestecăm, mediul va deveni gri. Acest

proces ne pare ireversibil. Dacă am putea însă urmări fiecare moleculă, ne-am da seama că în lumea microscopică sistemul a rămas eterogen. Ireversibilitatea ar fi deci **o** iluzie cauzată de imperfecţiunea organelor de simţ ale observatorului. Este adevărat că sistemul a rămas eterogen, dar eterogenitatea iniţial macroscopică a devenit microscopică. Punctul de vedere care considera ireversibilitatea **o** iluzie a fost foarte influent şi mulţi oameni de ştiinţă au încercat să lege această iluzie de procedee matematice (de exemplu teoria după care granulaţia mare ar fi sursa proceselor ireversibile). Alţii, urmărind scopuri similare, au încercat să elaboreze condiţiile observaţiei macroscopice. Nici una din aceste încercări nu a avut rezultate concludente.

Este greu de crezut că procesele ireversibile observate, ca de exemplu viscozitatea, dezintegrarea particulelor instabile etc. sînt simple iluzii datorate lipsei de cunoştinţe sau observaţiei incomplete. Deoarece condiţiile iniţiale sînt cunoscute numai aproximativ chiar şi în mişcarea dinamică simplă, stările de mişcare viitoare sînt foarte greu de prezis pe măsură ce timpul creşte. Şi totuşi, nu are sens să aplicăm legea a doua a termodinamicii la astfel de sisteme. Proprietăţi cum sînt căldura specifică şi compresibilitatea, care sînt strîns legate de legea a doua, au sens într-un gaz format din multe particule ce interacţionează, dar îşi pierd sensul cînd sînt aplicate la sisteme dinamice simple ca sistemul planetar. De aceea, ireversibilitatea trebuie să aibă o legătură fundamentală cu natura dinamică a sistemului.

S-a considerat şi celaltă alternativă: poate că dinamica este incompletă ; poate că ea ar trebui extinsă, astfel încît să includă procesele ireversibile. Această atitudine este greu de susţinut, deoarece pentru sisteme dinamice simple atît prezicerile clasice, cît şi cele cuantice, au fost verificate foarte bine. Ca argument este suficient să menţionăm succesul misiunilor spaţiale, care necesită un calcul foarte precis al traiectoriilor dinamice.

S-a auzit recent des întrebarea dacă mecanica cuantică este completă în ceea ce priveşte aşa-

numita problemă **a** măsurării (la care vom reveni în capitolul 7). S-a sugerat chiar că pentru a include ireversibilitatea măsurătorii ar trebui adăugaţi termeni noi ecuaţiei lui Schrodinger, care descrie dinamica sistemelor cuantice (vezi capitolul **3).**

Acum am ajuns astfel chiar la formularea subiectului cărţii de faţă. în limbaj filosofic, putem lega descrierea dinamică „statică" cu *existenţa-,* apoi tratarea termodinamică, cu accentul pe care ea îl pune pe ireversibilitate, poate fi legată de *devenire.* Scopul cărţii de faţă este deci discutarea legăturii dintre fizica existenţei şi fizica devenirii.

înainte de a aborda această legătură trebuie să ne ocupăm însă de fizica existenţei. Pentru aceasta vom prezenta pe scurt mecanica clasică şi pe cea cuantică, cu accent pe noţiunile lor de bază şi pe limitele lor actuale. Apoi ne vom referi la fizica devenirii, cu o scurtă prezentare a termodinamicii moderne, inclusiv problema fundamentală a autoorganizării.

Vom fi atunci gata să examinăm problema noastră centrală: tranziţia de la existenţă la devenire. Pînă la ce punct putem descrie azi cu coerenţă logică, deşi inevitabil incomplet, lumea fizică ? Am realizat oare o unitate a cunoaşterii sau ştiinţa este fărâmiţată în părţi bazate pe premise contradictorii ? Astfel de întrebări ne vor conduce la o înţelegere mai profundă a rolului timpului. Problemele unităţii ştiinţei şi a timpului sînt aşa de intim legate, între ele, încît nu le putem trata separat.

PARTEA I

FIZICA EXISTENŢEI

CAPITOLUL 2

* DINAMICA CLASICĂ

Introducere

Dinamica clasică este partea cea mai veche a fizicii teoretice actuale. S-ar putea chiar afirma că ştiinţa modernă a început cu formularea dinamicii de către Galilei şi Newton. Unii dintre cei mai mari oameni de ştiinţă ai civilizaţiei occidentale, ca Lagrange, Hamilton şi Henri Poincare, au adus contribuţii decisive la dinamica clasică; mai mult, dinamica clasică a fost punctul de plecare al revoluţiilor ştiinţifice din secolul al XX-lea, cum au fost relativitatea şi teoria cuantică.

Din nefericire, majoritatea tratatelor universitare prezintă dinamica clasică ca pe un subiect închis. Vom vedea că ea nu este închisă. De fapt este subiect cu evoluţie rapidă. în ultimii douăzeci de ani Andrei Kolmogorov, Vladimir Arnold, şi Jiirgen Moser, printre alţii, au introdus noţiuni noi, iar alte progrese pot fi aşteptate în viitorul apropiat (vezi Moser, 1972).

Dinamica clasică a reprezentat prototipul unei abordări ştiinţifice. în limba franceză se utilizează adesea termenul de mecanică „raţională" cu implicaţia că legile meconicii clasice sînt chiar legile raţiunii. Printre alte caracteristici atribuite dinamicii clasice*a fost determinismul strict. Dinamica face o distincţie fundamentală între condiţiile iniţiale, care pot fi stabilite arbitrar, şi ecuaţiile de mişcare cu ajutorul cărora se poate calcula starea dinamică a sistemului la un anumit moment ulterior (ori anterior). După cum se va vedea, acceptarea unui determinism strict este justificată numai atunci cînd noţiunea de stare iniţială bine definită nu corespunde unei idealizări excesive. Dinamica modernă s-a născut o dată cu

legile mişcării planetelor ale lui Johan- nes Kepler şi soluţia dată de Newton problemei „celor două corpuri”. Dar dinamica se complică enorm cînd se ia în consideraţie un al treilea corp, de exemplu o a doua planetă. Dacă sistemul este suficient de complex (cum este în cazul problemei „celor trei corpuri”), o cunoaştere (cu orice precizie arbitrară finită) a stării iniţiale a sistemului nu ne permite în general să prezicem comportarea sistemului în perioade lungi de timp. Această incertitudine persistă chiar şi atunci cînd 'precizia determinării stării iniţiale devine arbitrar de mare. Devine imposibil, chiar şi în principiu, să aflăm, de exemplu, dacă sistemul solar în care existăm va fi *totdeauna* stabil în viitor. Aceste consideraţii limitează considerabil utilitatea conceptului de traiectorie sau linie de univers. De aceea trebuie să considerăm *ansambluri* de linii de univers compatibile cu măsurătorile noastre (vezi fig. 2.1). Dar din moment ce abandonăm considerarea traiectoriilor individuale, renunţăm la modelul determinismului strict. Putem emite numai prezi- ceri statistice prognozînd rezultate *medii.*

Aceasta reprezintă o evoluţie curioasă a evenimentelor. De mai mulţi ani partizanii ortodoxiei clasice au încercat să elibereze mecanica cuantică de aspectele statistice (vezi capitolul 3) : este bine cunoscută remarca lui Albert Ein- stein : „Dumnezeu nu joacă zaruri”. Este evident acum că.

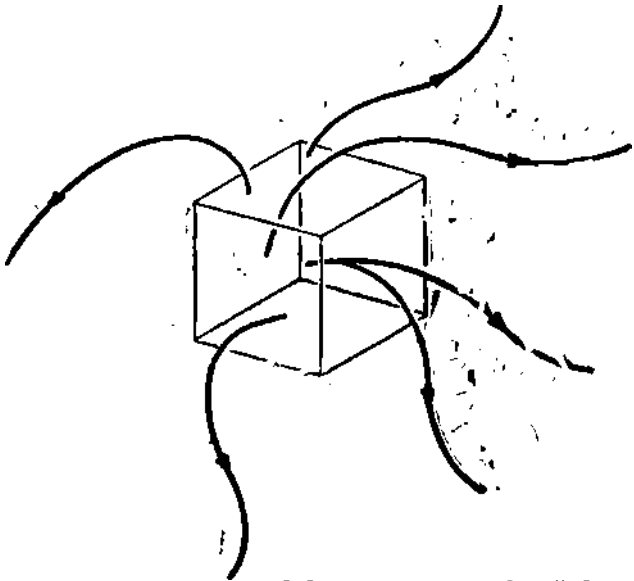


Fig. 2.1. Traiectorii pornind dintr-o regiune finită din spaţiul fazelor, care corespunde stării iniţiale a sistemului.

de cîte ori ne ocupăm de intervale lungi de timp, dinamica clasică are nevoie de metode statistice. încă mai important este că dinamica clasică, care este poate cea mai elaborată dintre toate ştiinţele teoretice, nu este o ştiinţă ,,închisă" : putem formula întrebări cu sens la care ea nu dă nici un răspuns.

Deoarece dinamica clasică este cea mai veche dintre toate teoriile ştiinţifice, dezvoltarea ei ilustrează în multe privinţe dinamica evoluţiei ştiinţei. Putem asista la naşterea v.nor *modele,* la creşterea şi descompunerea lor. Exemple de astfel de modele sînt conceptele de sisteme dinamice *integrabile* şi *ergodicc,* care vor fi descrise în paragrafele următoare ale acestui capitol. Desigur, nu se poate prezenta în acest capitol nici o descriere sistematică a bazelor teoretice ale dinamicii clasice ; ne vom limita numai la sublinierea unor trăsături mai importante.

Ecuaţiile hamiltoniene de mişcare şi teoria ansamblurilor statistice

în mecanica clasică este convenabil să descriem starea unui sistem de particule punctiforme cu ajutorul coordonatelor g,, ..., q_s şi impulsurilor p_x, ... p_s. Energia sis temului capătă o importanţă deosebită cînd este exprimată în funcţie de aceste variabile. Ea devine atunci

$H = E_{cill}\ (p_{it} . . ., A) + E_{pot}$ (7p . . ., q_s), (2.1)

în care primul termen depinde numai de impulsuri şi este energia cinetică, iar al doilea depinde numai de coordonate şi este energia potenţială (pentru detalii vezi Goldstein, 1950). Energia exprimată în funcţie de aceste variabile este *hamiltonianul,* care joacă un rol principal în dinamica „clasică". Discuţia de faţă se va limita numai la „sistemele" conservative, în care H nu depinde explicit de timp. Pentru un exemplu simplu se cpnsideră un oscilator armonic unidimensional pentru care hamiltonianul este

$$H = \frac{-r'}{2tn} + \frac{k?'}{2} \qquad ' <^{2}\text{-}^{2)}$$

unde m este masa, k este constanta elastică, dependentă de frecvenţa v (sau viteza unghiulară, a>) a oscilatorului prin relaţia

^{1} (^{k} l$^{1/2}$ o (^{k} V$^{/2}$ /n QX

$^{= SîU}$- "-= "' = [d $^{(i}$ în sistemele de mai multe corpuri, energia potenţială este adesea suma unor interacţiuni între două corpuri ca în sisteme gravitaţionale sau electrostatice.

în primul rînd ne interesează că, o dată cunoscut hamiltonianul *H,* se poate determina mişcarea sistemului, într-adevăr, legile dinamicii clasice pot fi exprimate cu ajutorul ecuaţiilor lui Hamilton,

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{cH}{cqi}, \qquad \frac{dZ}{dt} = -\frac{cH}{cqi} \quad (i = 1, 2, \ldots, s). \qquad (2.4)$$

O mare realizare a dinamicii clasice este exprimarea ’egilor sale cu ajutorul unei singure mărimi, hamiltonianul.

Să ne imaginăm un spaţiu cu 2s dimensiuni ale cărui coordonate sînt numit *spaţiul fazelor.* Fiecărei
stări mecanice îi corespunde un punct P_t din acest spaţiu. Poziţia punctului iniţial P la momentul t_0 împreună cu hamiltonianul determină complet evoluţia sistemului.

Să considerăm o funcţie*arbitrară de $q_t, \ldots, p_s$. Folosind ecuaţiile lui Hamilton (2.4) variaţia în timp a acestei funcţii va fi dată de

$$\frac{dz}{dt} = \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{cf}{cqi} \frac{Aqi}{dt} - \frac{cf}{cpi} \frac{dpi}{dt} \right) = \begin{vmatrix} cf & 11 & e,f & cH \\ cqi & cpi & epi & cqt \end{vmatrix} = [f, H], \qquad (2.5)$$

unde [/, *H]* este numită *paranteza lui Poisson* a lui *f* cu *H.* Condiţia pentru invariaţia lui *f* este deci

$$\mathbf{L/.}\ H] = \qquad (2\text{-}$$

Eviden

$$[H,H] = \pounds \begin{vmatrix} cH\ cH & cH\ cH' \\ Cpi\ cqi & cqi\ Cpi \end{vmatrix} \qquad (2.7$$

Această relaţie exprimă, simplu, conservarea energiei.

Pentru a stabili o legătură între dinamică şi termodinamică este foarte util să introducem ideea de *ansamblu reprezentativ,* aşa cum aujfăcut Gibbs şi Einstein (vezi Tolman, 1938). Gibbs a definit acest ansamblu astfel: „Ne putem închipui un mare număr de sisteme de aceeaşi

natură, dar diferite prin conriguraţiile şi vitezele pe care le au la un moment dat; diferenţele nu sînt numai infinitezimale ; ci sînt astfel încît 'pot cuprinde orice combinaţie imaginabilă de configuraţii şi viteze . . .".

De aceea, ideea de bază este ca în loc să considerăm un singur sistem dinamic, să considerăm un set de sisteme toate corespunzînd aceluiaşi hamiltonian. Alegerea acestui set sau ansamblu depinde de condiţiile impuse sistemelor (putem de exemplu considera sisteme izolate sau sisteme în contact cu un termostat) şi de condiţiile iniţiale. Dacă condiţiile iniţiale sînt bine definite, ansamblul va fi concentrat net într-o regiune oarecare a spaţiului fazelor; dacă sînt prost definite, ansamblul va fi distribuit pe o regiune întinsă a spaţiului fazelor.

Pentru Gibbs şi Einstein ansamblul este doar un instrument de calcul pentru aflarea valorilor medii cînd nu se cunosc condiţiile iniţiale exacte. După cum se va vedea în acest capitol şi în capitolul 7, importanţa punctului de vedere al ansamblului depăşeşte cu mult prevederile iniţiale ale lui Gibbs şi Einstein.

Un ansamblu Gibbs de sisteme poate fi reprezentat de un „nor" de puncte în spaţiul fazelor (fig. 2.2). Cînd la limită, fiecare regiune conţine un mare număr de puncte, „norul" poate fi descris ca un fluid continuu a cărui densitate în spaţiul fazelor este

$$p(?v \bullet \bullet \blacksquare, q_{\prime\prime} Pi, \blacksquare \blacksquare \blacksquare, Ps, t\}\text{-}, \qquad (2.8)$$

Deoarece numărul de puncte din ansamblu este arbitrar, p va fi normată, adică

$$J\ P(¥n \bullet \bullet \blacksquare > \langle ls'\ Pi > \blacksquare \blacksquare \blacksquare > Ps\text{-}\ d?i\ \blacksquare \bullet \bullet dA = 1- \qquad (2\text{-}9)$$

De aceea,

$$pd^{\wedge}\ ,. . ., d/>_s \qquad (2.10)$$

***P* i**

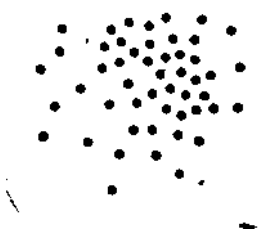


Fig. 2.2. Ansamblul Gibbs. Sistemele ale căror stări sînt

descrise de diferite puncte au acelaşi hamil- tonian şi silit supuse aceloraşi constringeri, dar diferă prin condiţiile iniţiale.

reprezintă *probabilitatea* de a găsi un punct reprezentativ în elementul de volum d<7, , d/)$_s$ al spaţiului fazelor la momentul *t.*

Variaţia densităţii în fiecare element de volum al spaţiului fazei este datorată diferenţei între fluxurile prin frontierele ansamblului. Trăsătura remarcabilă a curgerii în spaţiul fazelor este „incompresibilitatea". Cu alte cuvinte, divergenţa curgerii se anulează. într-adevăr folosind ecuaţiile (2.4) ale lui Hamilton, se obţine

$$* \underline{g}\ i \leq \underline{lg}.\ 1\ \underline{c}\ |\ (\backslash pi\ 1 \qquad (2.1$$
$$hi\ «b\ l \qquad l\ ^{<lz})$$

Deci volumul în spaţiul fazelor sc conservă în timp (vezi fig. 2.3).

"Folosind ecuaţia (2.11) se obţine o ecuaţie de mişcare simplă pentru densitatea p în spaţiul fazelor. Aşa cum se arată în tratate '(Tolrnan, 193S), aceasta este binecunoscuta ecuaţie Liouville, care se poate scrie sub fo rma

$$it \qquad \frac{cH}{cpi}\frac{c?}{\ } \quad \frac{\underline{cH}}{cqt}\frac{dp}{dpi} = [H, \rho]. \qquad (2.11'$$

în care (ca şi în ecuaţia (2.5)) paranteza dreaptă repre - zintă paranteza Poisson a lui *H* cu p. Deoarece este adesea) convenabil să utilizăm *operatori,* înmulţim ecuaţia (2.11 cu i => y^1 — 1 şi scriem

$$i\hat{} = L_P \qquad (2.12)$$

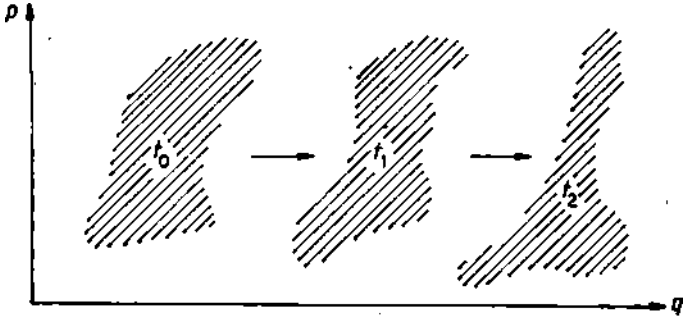


Fig. 2.3. Conservarea volumului în spațiul fazelor.

unde L este acum un *operator* liniar, $_T$. *cil*

$$L = -1 \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} . \qquad 2.13$$

Conceptul de operator va fi discutat în detaliu în paragraful următor. Pentru simplificarea notaţiilor, am considerat un singur grad de libertate. înmulţirea cu i este introdusă pentru ca L să devină *operator hermitic,* cum sînt operatorii din mecanica cuantică studiaţi în capitolul 3. Definiţia operatorilor hermitici poate fi găsită în orice tratat. Definiţia operatorului în sistemele mecanicii cuantice va fi dată în capitolul 3, în paragraful despre operatori şi complementaritate. Diferenţa fundamentală dintre aceşti operatori este stabilită de *spaţiul* în care ei acţionează: în dinamica clasică L acţionează în spaţiul *fazelor,* iar în mecanica cuantică el acţionează în spaţiul *coordonatelor* sau al *impulsurilor.* Operatorul lui Liouville a fost utilizat intensiv în lucrări recente de mecanică statistică (vezi Prigogine, 1962).

Interesul nostru în teoria ansamblurilor este evident. Chiar dacă nu cunoaştem condiţiile iniţiale exacte, putem considera densitatea Gfîbbs şi calcula valoarea medie a oricărei proprietăţi mecanice $A\ (p, q),$ astfel înîît folosind media ansamblului, să se obţină

$$\mathbf{X(/>, ?)pd?d/>.} \qquad \mathbf{(2.14)}$$

Să observăm de asemenea că se poate da cu uşurinţă **o** soluţie formală a ecuaţiei Liouville (2.12), cum ar fi

$$\mathbf{p(/) = e^{-^} p(0).} \qquad \mathbf{(2.12')}$$

Această expresie poate fi verificată prin diferenţierea directă. Aici este necesar un .avertisment. Abordarea prin ansamblul Gibbs introduce un concept de probabilitate prin intermediul funcţiei de densitate p în spaţiul fazelor. Aceasta permite studiul atît al cazurilor

pure, pentru care se prescriu condiţii iniţiale, cît şi al *amestecurilor,* care corespund diferitelor condjţii iniţiale posibile. în orice caz, evoluţia în timp a funcţiei de densitate are un caracter dinamic strict determinist. Nu există nici o *legătură simplă* cu *procesele probabilistice* (sau *„stochastice"),* ca mişcarea browniană menţionată în capitolul 1. Aici nu apar concepte de tipul probabilităţii de tranziţie. Distincţia surprinzătoare

provine din rolul timpului. Soluţia (2.12') are sens atît pentru *t* pozitiv, cit şi pentru *t* negaţie-, pe cînd soluţia (2.13) se referă numai la *t* poziţie-. (în formulare matematică, ecuaţia (2.12') corespunde unui grup, iar (2.13) unui semigrup.)

Operatori

Operatorii sînt în general introduşi în studiul mecanicii cuantice. Problemele mecanicii cuantice vor fi discutate în capitolul 3, dar pentru moment este suficient numai să subliniem că operatorii apar şi în dinamica clasică, atunci cînd se adoptă punctul de vedere al ansamblurilor, într-adevăr, conceptul de operator Liouville a fost deja introdus în ecuaţia (2.13).

Un operator are în general *funcţii proprii* şi *valori proprii.* Cînd un operator acţionează asupra uneia dintre funcţiile sale proprii, rezultă funcţia proprie înmulţită cu valoarea proprie asociată. Fie, de exemplu, operatorul *A* **ce** corespunde diferenţierii de ordinul doi,

$$A \quad \frac{d^2}{dx^2} \qquad (2\text{-}15)$$

Dacă acţionează asupra unei funcţii arbitrare (fie aceasta *x-),* operatorul transformă funcţia în altă funcţie. Unele funcţii rămîn însă neschimbate : de exemplu, să considerăm „problema cu valori proprii”

$$w = Xw, \qquad (216)$$

ale cărei soluţii sînt

$$u = \sin kx \qquad (2\text{-}17)$$

Şi

$$X = -k^2, \qquad (2.18)$$

în care *k* este un număr real. Acestea sînt, respectiv, funcţiile proprii şi valorile proprii

asociate cu operatorul considerat.

Valorile proprii pot fi discrete sau continue. Pentru a înţelege diferenţa, să reluăm problema cu valori proprii (2.16). Pînă acum nu s-au introdus condiţii la limită, dar acum vor impune condiţia ca funcţia proprie să fie nulă la limitele domeniului, corespunzătoare la $x = 0$ şi $x = L$

Acestea sînt condiţiile la limită care apar natural în mecanica cuantică. Interpretarea fizică : particula este închisă în acest domeniu. Aceste condiţii la

limită sînt uşor satisfăcute. într-adevăr, condiţiile în care *k* este întreg şi

$$\sin kx = 0, \quad x = 0, L, \tag{2.19}$$

0, conduc la

$$A\text{-} \quad {}^{»^{2}\text{-}^{2}} \quad kL = W7t, \tag{2.20}$$

Se observă că intervalul dintre două stări permise depinde de mărimea domeniului. Deoarece intervalul este invers proporţional cu L-, la limita sistemelor mari se obţine ceea ce se numeşte un *spectru continuu,* în loc de un spectru discret obţinut în cazul sistemelor finite.

Adesea trebuie să considerăm limite ceva mai complexe în care atît volumul sistemului, l^z^, cît şi numărul de particule, A', sînt infinite, deşi raportul lor rămîne constant,

$$A^{T} \text{ — oo}, \quad V \text{ oo}, = \underset{V}{\text{eonst.}} \tag{2.22}$$

Aceasta este *limita termodinamică,* care joacă uri rol însemnat în studiul comportării termodinamice a sistemelor de mai multe corpuri.

Distincţia dintre spectrele continue şi cele discrete este foarte importantă în descrierea evoluţiei în timp a densităţii în spaţiul fazelor p. Dacă spectrul lui 7, este discret, ecuaţia lui Liouville (2.11') conduce la o mişcare periodică. Natura mişcării se schimbă însă drastic, dacă *L* are' un spectru continuu.

Vom reveni la acest subiect în paragraful despre dezintegrarea particulelor instabile din capitolul 3. Este în orice caz important de observat că un

sistem *clasic finit* poate avea un spectru continuu, spre deosebire de ceea ce se întîmplă în mecanica cuantică.

Ansambluri de echilibru

Aşa cum s-a menţionat în capitolul 1, apropierea de echilibrul termodinamic reprezintă evoluţia spre o stare finală ce acţionează ca un atractor pentru condiţiile ini

ţiale. Nu este dificil de a 11c da seama ce înseamnă aceasta din punctul de vedere al funcţiei de distribuţie Gibbs în spaţiul fazelor. Fie un ansamblu ai cărei membri au toţi aceeaşi energie#. Densitatea Gibbs p este nulă, excepţie puţind face suprafaţa de energie definita de relaţia

$$H(P, q) = E. \qquad (2.23)$$

Considerăm pentru început o distribuţie arbitrară pe această suprafaţă de energie. Această distribuţie evoluează apoi în timp, în conformitate cu ecuaţia lui Liouville. Cea mai simplă imagine a echilibrului termodinamic se obţine presupunînd că în această stare distribuţia p devine constantă pe suprafaţa de energie. Aceasta a fost ideea fundamentală a lui Gibbs; el a numit distribuţia corespunzătoare *ansamblu microcanonic* (Gibbs, 1902). Gibbs a reuşit să demonstreze că această presupunere conduce la legile termodinamicii de echilibru (vezi capitolul 4). în afara ansamblului microcanonic, el a introdus şi alte ansambluri, ca de exemplu *ansamblul canonic* care corespunde sistemelor în contact cu un rezervor mare de energie la temperatură uniformă *T.* Acest ansamblu conduce de asemenea la legile termodinamicii de echilibru şi permite o interpretare moleculară remarcabil de simplă a unor proprietăţi termodinamice ca entropia de echilibru. Nu ne vom ocupa însă aici de aceste probleme ; în schimb ne vom concentra atenţia asupra întrebării fundamentale : ce fel de condiţii trebuie să impunem dinamicii unui sistem pentru a ne asigura că funcţia de distribuţie tinde către ansamblul microcanonic sau canonic?

Sisteme integrabile

Evoluţia dinamicii clasice a fost dominată, cea

mai mare parte a secolului XIX, de ideea *sistemelor integrabile* (vezi Goldstein, 1950;. Ideea poate fi ilustrată uşor de oscilatorul armonic. în locul variabilelor canonice *q* şi *p* se introduc noi variabile *J* şi a. Acestea se definesc astfel :

$$q = \left(\frac{2J}{\omega}\right)^{1/2} \sin a, \qquad (2.2$$

$$p = (2\omega J)^{1/2} \cos a$$

Această transformare este foarte asemănătoare cu transformarea de la coordonate carteziene la coordonate polare ; a este numită variabila unghiulară, iar *J,* care este impulsul corespunzător, variabila de acţiune (vezi fig. 2.4). Cu aceste variabile, ecuaţia (2.2) ia forma simplă

$$H = uj. \qquad (2.25)$$

Am efectuat o *transformare canonică* în care o formă de hamiltonian, (2.2), a fost transformată în alta, (2.25). Oare ce am realizat ? în noua formă energia nu mai este divizată în cinetică şi potenţială. Ecuaţia (2.25) ne furnizează direct energia totală. Utilitatea acestor transformări rezultă pentru probleme mai complicate. Atîta vreme cît apare energie potenţială, nu putem atribui energie fiecărui corp ce compune sistemul, deoarece o parte a energiei se află „între" aceste corpuri. Transformarea canonică este o reprezentare nouă care ne permite să ne referim la corpuri sau particule bine definite, deoarece energia potenţială a fost eliminată. Obţinem astfel un hamiltonian de forma

$$H = H(J_X \ldots\ldots JJ, \qquad (2.26)$$

care depinde numai de variabilele de acţiune. Conform cu definiţia, sistemele pentru care putem transforma ecuaţia

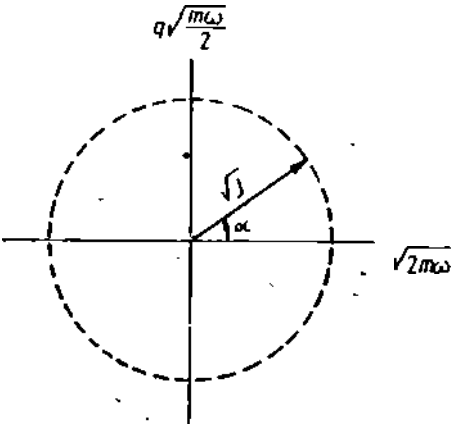
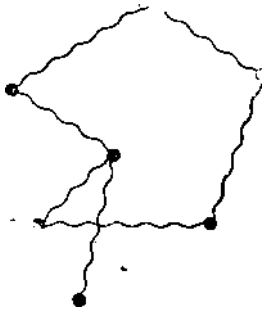


Fig. 2.4. Transformarea de la coordonate carteziene *(p* şi *q)* la variabile de acţiune şi unghi *(J* Şi.



a

Fig. 2.5. Eliminarea energiei potenţiale (reprezentată în partea A prin linii ondulate) pentru sisteme integrabile.

(2.1) în (2.14) şi (2.23) în (2.26) printr-o schimbare de variabilă adecvată sînt sisteme intq^abile ale dinamicii, în aceste sisteme putem „elimina prin transformare" energia potenţială în modul reprezentat schematic în figura

Lumea fizică cum ar fi aceea reprezentată de particule elementare şi interacţiunile lor, corespunde oare unui sistem integrabil? Această problemă fundamentală va fi discutată în capitolul 3.

O altă trăsătură surprinzătoare a transformării în variabile de acţiune şi unghiulare este că în ecuaţia (2.25) frecvenţa <o a oscilatorului armonic este prezentă explicit în hamiltonian (şi nu trebuie să fie dedusă prin integrarea ecuaţiilor de mişcare). Similar, pentru cazul general avem s frecvenţe $<o_{1(} . . ., co_s$, fiecare fiind legată de hamiltonian prin ecuaţii de forma

$$\omega_i = \frac{\partial H}{\partial J_i} \qquad \textbf{(2.27)}$$

Coordonatele care prin definiţie, sînt variabilele unghiu**lare a**$_{1(}$ **...,** a_s corespund variabilelor de acţiune J,. Mărimile fizice sînt funcţii periodice de aceste variabile unghiulare.

Scrierea hamiltonianului în variabile de acţiune (ecuaţia (2.26)) are unele consecinţe importante.

Ecuaţiile canonice devin (vezi ecuaţiile (2.4) şi (2.27))

$$= 0, \quad a. = <o,4 + 8,. \quad (2.28) \quad di \; dji' \qquad di$$

De aceea fiecare variabilă de acţiune este o constantă a mişcării, iar variabilele unghiulare sînt funcţii liniare de timp.

în secolul al XlX-lea matematicienii şi fizicienii, care s-au ocupat de probleme de dinamică clasică, au căutat sisteme integrabile, deoarece, o dată transformate în formă de hamiltonian (ecuaţia (2,26)), problema integrării (rezolvarea ecuaţiei de mişcare), devine banală. Astfel, comunitatea ştiinţifică a fost şocată cînd Heinrich Bruns a dovedit pentru prima dată (acelaşi lucru a făcut Poincare pentru cazuri mai generale) că cele mai interesante probleme de dinamică clasică, începînd cu problema celor trei corpuri (de exemplu sistemul Soare—Pămînt—Dună), nu conduc la sisteme integrabile (Poincare 1889). Cu alte cuvinte, nu putem găsi o transformare canonică care să conducă la un hamiltonian de forma (2.26) ; de aceea nu putem găsi invarianţi, ca variabilele de acţiune *J,,* printr-o transformare canonică. într-un anume sens, acesta a fost punctul la care dezvoltarea dinamicii, clasice s-a terminat.

Teorema fundamentală a lui Poincare va fi discutată. mai tîrziu, în paragraful intitulat „Sisteme dinamice care nu sînt nici integrabile nici ergodice". Pentru moment, trebuie menţionat că în studiul legăturii dintre dinamică şi termodinamică, teorema lui Poincare este deosebit de utilă. în general, dacă sistemele fizice ar aparţine clasei sistemelor integrabile, ele nu' şi-ar putea uita condiţiile iniţiale ; dacă variabilele de acţiune $J_{lt}. . .,$ J_s ar avea valori iniţiale prescrise le-ar păstra pentru totdeauna, iar funcţia de distribuţie nu ar putea niciodată deveni uniformă pe suprafaţa microcanonică corespunzătoare unei valori date E a energiei. în mod clar, starea finală ar depinde puternic de pregătirea sistemului, iar concepte ca evoluţia spre echilibru şi-ar pierde sensul.

Sisteme ergodice

Dificultăţile legate de utilizarea sistemelor integrabile pentru a încorpora apropierea de echilibru i-a determinat pe James Clerk Maxwell şi. Dudwig Boltzmann să-şi îndrepte atenţia către alt tip de sistem dinamic. Ei au introdus ceea ce în general se numeşte astăzi *ipoteza ergo- dică.* în cuvintele lui Maxwell „Singura presupunere necesară pentru a dovedi direct problema echilibrului termodinamic este uimătoarea: dacă sistemul este lăsat liber în starea lui de mişcare reală, va trece mai curînd sau mai tîrziu prin fiecare fază ce este conformă cu ecuaţia energiei". Matematicienii au arătat că traiectoria nu poate umple „o suprafaţă" şi că afirmaţia trebuie modificată, astfel încît să arate că sistemul va ajunge arbitrar de aproape de fiecare punct al suprafeţei energiei, în conformitate cu ipoteza cvasiergodică (vezi Farquhar, 1964).

Este interesant să amintim că ne ocupăm de un prototip al sistemelor dinamice, care este opusul punctului de vedere întîlnit în studiul sistemelor integrabile. în acest prototip este esenţial că numai o singură traiectorie ,,a- coperă" întreaga suprafaţă a energiei. Sistemele ergodice au numai un invariant în loc de cei s invarianţi, J_{lt} J_2, ... J_S ai sistemelor integrabile. Dacă nu uităm că ne interesează în general sisteme cu mai multe corpuri, pentru care s este de ordinul numărului lui Avogadro, adică de $\sim 6 \times 10^{23}$, diferenţa este într-adevăr izbitoare..

Nu există nici un dubiu în legătură cu existenţa sistemelor dinamice ergodice, chiar de tip simplu. Un exemplu de evoluţie ergodică a timpului este mişcarea unui pătrat unitar, bidimensional, căreia îi corespund ecuaţiile

$$\dot{} = a \quad \text{şi} \quad \dot{} = 1. \tag{2.29}$$

Aceste ecuaţii se rezolvă uşor cu condiţii la limită periodice pentru a da soluţiile

$$p(t) = p_0 + ai, \quad q(t) = q_0 + t. \qquad \text{(modul 1)} \qquad (2.30)$$

Traiectoria fazei este deci

$$P = p_0 + *(q - ?o)- \qquad (^{2}\text{-}^{31})$$

Caracteristicile fundamentale ale traiectoriei depind de valoarea lui a, pentru care trebuie distinse două cazuri. Dacă a este un număr raţional, de exemplu a = *m/n,* traiectoria va fi periodică şi se va repeta după o perioadă *T = n.* Atunci sistemul *nit* este ergodic. Pe de altă parte, dacă a este iraţional, traiectoria va satisface condiţia ipotezei cvasiergodice. Ea va trece arbitrar de aproape de fiecare punct al pătratului unitate. Ea va „umple" suprafaţa' pătratului (fig. 2.6).

Este important de notat pentru ceea ce urmează că, în ciuda ergodicităţii mişcării, fiecare mică regiune a fluidu-

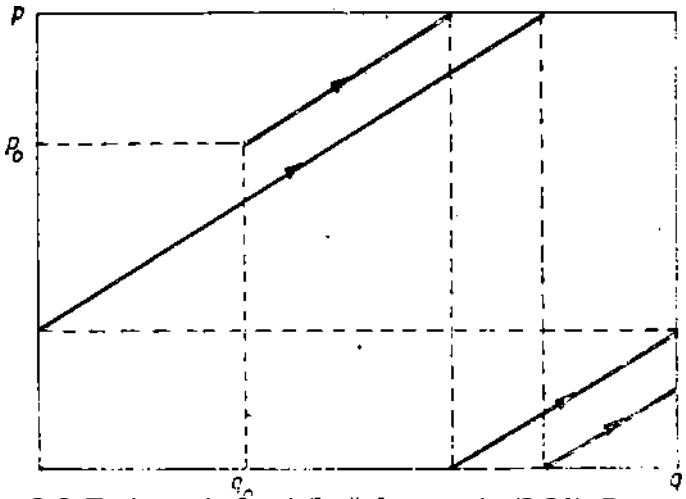


Fig. 2.6. Traiectoria fazei (lată de ecuaţia (2.31). Pentru a iraţional traiectoria este, densă pe pătratul'unitar.

lui spaţiului fazelor se mişcă fără deformare, deoarece dreptunghiul A/> A? îşi păstrează nu numai mărimea, dar şi forma (dA/>/d/ = dA^/dZ =

0, ca urmare a ecuaţiilor (2.29)). Această comportare'contrastează cu alte tipuri de mişcare (vezi capitolul 7 şi anexa A) în care mişcarea fluidului fazei conduce la turbulenţe violente.

în ecuaţiile de mişcare (2.29), a şi 1 sînt două frecvenţe caracteristice (wj şi <o_2) ; una dintre ele este legată de *p,* iar cealaltă de *q.* Se poate scrie

CO] = a, w_2 = 1.

Ambele sînt constante, ca şi frecvenţa oscilatorului armonic (vezi ecuaţia (2.25)).

Cînd o problemă de dinamică implică mai mult decît o frecvenţă, apare necesitatea aşa-numitei independenţe liniare a frecvenţelor. Dacă a este raţional, se pot găsi numerele şi m_2 ambele diferite de zero, astfel îneît

$$+ w_2 co_2 = 0- \qquad (2.32)$$

Frecvenţele sînt atunci liniar *dependente.* Pe de altă parte; dacă a este iraţional, egalitatea (2.24) nu poate fi satisfăcută cu numere şi m_2 diferite de zero. Atunci frecvenţele sînt liniar *independente.*

în jurul anului 1930 George Birkhoff, John von Neu- mann, Heinz Hopf şi alţii au dat în lucrările lor o formă matematică exactă problemei ergodice în mecanica clasică. (Pentru bibliografie vezi Farquhar, 1964 şi Balescu, 1975.} După cum am discutat, curgerea în spaţiul fazelor conservă volumul (sau ,.măsura") (fig. 2.7). Rămîn încă d.schi- se multe posibilităţi. într-un sistem ergodic fluidul fazelor mătură tot spaţiul fazelor disponibil pe suprafaţa micro- canonică, dar, după cum s-a văzut, fără modificarea formei acesteia. Există însă tipuri mult mai complicate de curgere: nu numai că fluidul fazelor mătură întregul volum al spaţiului fazelor, dar forma iniţială a elementului este puternic distorsionată. Volumul iniţial trimite în toate direcţiile braţe ca al_e amoebei, aşa incit distribuţia devine uniformă după o lungă perioadă de timp, indiferent de configuraţia ei iniţială. Astfel de sisteme se numesc *sisteme cu amestecare* şi au fost investigate pentru prima dată de Hopf. Nu putem spera să desenăm o figură simplă care ar

corespunde acestei curgeri, deoarece două puncte vecine, indiferent cit de apropiate, pot diverge. Chiar dacă pornim cu o distribuţie de formă simplă, se obţine în timp un „monstru”, aşa cum Benoit Mandelbrot **a** numit obiectele de asemenea complexitate (Mandelbrot, 1977). Poate că o analogie biologică poate clarifica un astfel de grad de complexitate: de exemplu, volumul unui plămîn şi ierarhia alveolelor pe care le conţine.

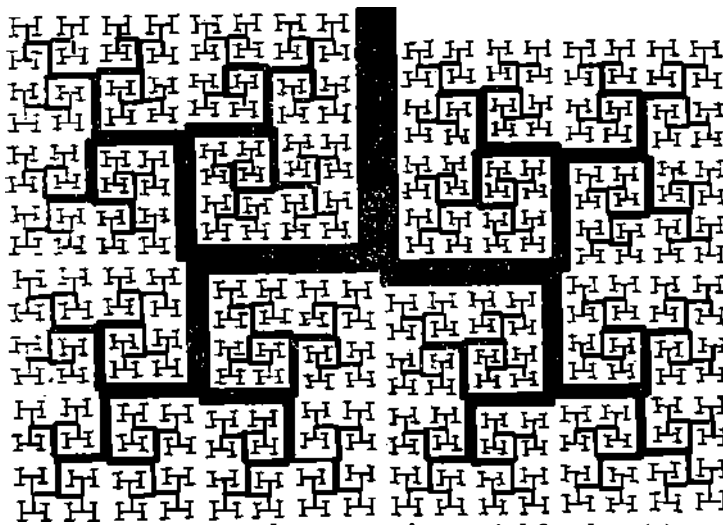
Există curgeri cu proprietăţi chiar mai puternice decît curgerea cu amestecare, care au fost investigate de Kol- mogorov şi Ya Sinai (vezi Balescu, 1975). Deosebit de interesantă este *curgerea K,* ale cărei proprietăţi sînt apropiate de cele ale sistemelor stochastice. De fapt, cînd trecem de la curgerea ergodică la curgerea cu amestecare şi apoi la curgerea K, mişcarea în spaţiul fazelor devine din ce în ce mai imprevizibilă. Ne îndepărtăm tot mai mult de ideea de determinism, care a fost considerată mult timp trăsătura caracteristică a dinamicii clasice. (Un exemplu ce utilizează „transformarea brutarului” este tratat în anexa A.)

Distincţia între aceste tipuri diferite de curgere se poate face uşor pe baza proprietăţilor spectrale ale lui *L.* De exemplu, pentru un sistem ergodic *singura* soluţie **a** ecuaţiei

a **b** **c**

Fig. 2.7. Diferite tipuri

. UN MODEL AL



de curgere în spaţiul fazelor: (a) neergodic; fără amestecare ; (c) cu amestecare.

Din *Fractals: Form, Chance and Dimension,* de Benoit B. Mandelbrot (W. H. Frecman and Conipany).

este

$$<\&=<S>(H) \tag{2.34}$$

şi de aceea corespunde unei constante pe suprafaţa micro- canonică.

Referindu-ne la ecuaţia (2.13), observăm că ecuaţia (2.34) este într-adevăr o soluţie a ecuaţiei . (2.33) şi anume *singura* soluţie ceea ce reprezintă trăsătura caracteristică a sistemelor ergodice). Similar (vezi, de exemplu, Lebo- witz, 1972), amestecarea implică proprietatea mai puternică şi anume că *L* să nu aibă nici o valoare proprie discretă în afară de zero. în ’ fine, curgerea K impune, în plus faţă de amestecare, ca multiplicarea soluţiilor (adică ■numărul de soluţii pentru o valoare proprie dată) să fie constantă.

Faptul că „imprevizibilitatea” sau „caracterul întîmplă- tor” ale mişcării sînt legate de proprietăţi atît de simple ale operatorului Liouville reprezintă un rezultat neaşteptat al teoriei ergodice. într-o serie de articole remarcabile, Sinai (vezi de exemplu Balescu, 1975) a reuşit să demonstreze că un sistem de două sau mai multe sfere rigide, aflate într-o cutie, reprezintă o curgere K (şi de aceea, de asemenea, curgere cu amestecare şi ergodică). Din nefericire, nu se ştie dacă acest fapt rămîne adevărat în legătură cu alte legi (mai puţin singulare) ale interacţiunii. Cu toate acestea, majoritatea fizicienilor au împărtăşit părerea că aceasta este numai o dificultate formală şi că baza iriecanică a apropierii de echilibru ohservată în sisteme fizice trebuie să se afle în teoria sistemelor ergodice.

Punctul ,de vedere după care sistemele dinamice sînt în general ergodice a fost atacat pentru prima dată într- un articol de Kolmogorov (1954). El a arătat că, pentru clase mari de sisteme dinamice care interacţiortează se pot construi orbite periodice în limitele unui subspaţiu (invariant- *tori)* al suprafeţei ergodice. Au fost şi alte investigaţii care ne-au slăbit credinţa în universalitatea sistemelor ergodice. De exemplu Enrico Fermi, John Pasta şi Stanislaw Ulam (vezi Balescu, 1975) au obţinut un rezultat deosebit: ci au efectuat o investigaţie numerică a comportării unui lanţ cuplat de oscilatori anarmonici. Ei aşteptau ca acc st sistem să atingă echilibrul termic rapid, dar au găsit oscilaţii periodice de

energie ale diferitelor moduri normale. Lucrarea lui Kolmogorov a fost extinsă de Arnold şi Moser şi a condus la aşa-zisa teorie KAM. Cel mai important aspect ale acestei noi teorii este probabil faptul că, *independent* de ergodicitate, sis- teleme dinamice pot conduce la mişcarea aleatorie similară în oarecare măsură cu tipul de mişcare ce are loc în sistemele cu amestecare sau cu curgere K. Să studiem mai detaliat acest rezultat.

Sisteme dinamice care nu sînt nici integrabile, nici ergodice

O idee clară asupra comportării sistemelor dinamice ne putem face numai trecînd la calcule numerice. Primele studii de acest fel nu fost efectuate de Michel Henon şi Cari Heiles în 1964 (vezi bibliografia), iar de atunci mulţi autori, printre care John Ford şi colaboratorii, au dez- voltat domeniul (vezi Balescu, 1975). Sistemele utilizate în astfel de calcule au în general două grade de libertate, iar calculele sînt efectuate pentru o valoare dată a energiei. Astfel, rămîn trei variabile independente (deoarece impunînd energia totală rezultă o condiţie ce implică cele două impulsuri p_2 şi cele două coordonate, q_1, q_2). Apoi se concepe un program de calculator pentru a rezolva ecuaţiile de mişcare şi a reprezenta punctele de intersecţie ale traiectoriei cu planul q_2, p_2. Pentru a simplifica şi mai mult procedura se reprezintă numai jumătate din aceste intersecţii, anume acelea în care traiectoria este „ascendentă", adică $p_t > 0$ (vezi fig. 2.8).

Comportarea dinamică a sistemului poate fi clar citită pe aceste reprezentări care au fost deja folosite de Poin- care. Dacă mişcarea este periodică, intersecţia este un punct. Dacă traiectoria este condiţional periodică, adică este limitată la un tor, interacţiunile succesive urmează o curbă închisă în planul q_2, p_2. Dacă traiectoria este „a- leatorie", în sensul că se deplasează întîmplător prin spaţiul fazelor, punctul de intersecţie se deplasează tot întîmplător prin plan. Cele trei posibilităţi sînt reprezentate în figura 2.9.

' Ford şi alţii au observat că un sistem dinamic se poate schimba din condiţional periodic în „aleatoriu”, depinzînd de circumstanţe. Pentru a analiza această constatare, să pornim cu hamiltonianul care constă din suma unui hamiltonian neperturbat, H_o, care depinde numai de impulsurile canonice, şi o perturbaţie, care depinde de impulsurile canonice şi coordonatele canonice,

$$\# = \quad J_2) \text{ -j- l } (/i, \ J_2, \ o\text{-}i, \ a_2). \tag{2.35}$$

Dacă perturbaţiile ar fi absente, $J|$ şi J_2 ar fi variabilele de acţiune ale problemei şi am avea două frecvenţe „ne-

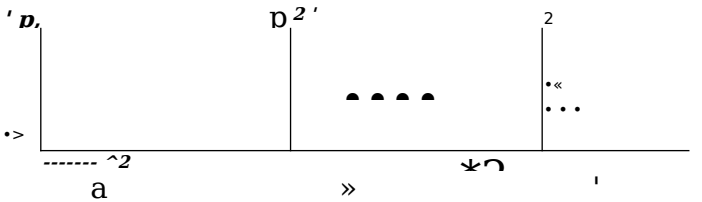
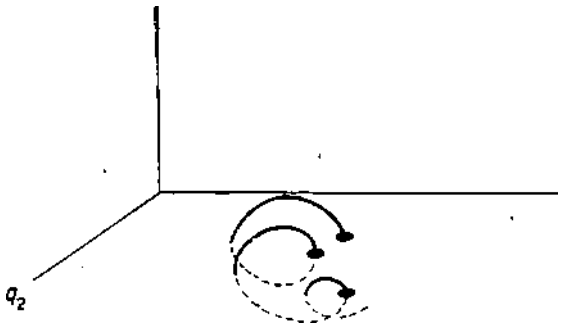
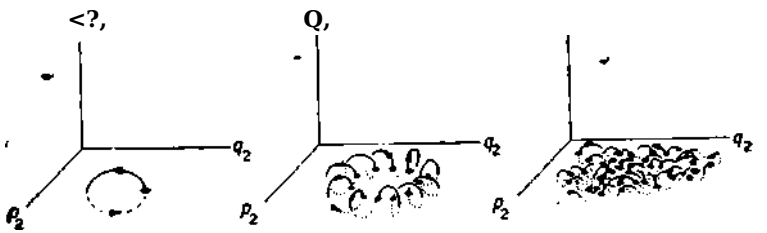


Fig. 2>'» rite tipuri de traiectorii: (a) periodica; (b) periodică con diţionat ; (c) aleatorie.



Mg. 2.8. O traiectorie tridimensionala pentru sistemul Henon-Heiles.



perturbate" dependente de hamiltonianul H_o şi

date (ca în ecuaţia (2.27)) de relaţiile

$$\text{coi} = \frac{cH_0}{r}, \qquad SH \qquad \textbf{(2.3}$$

Q

Diferenţa esenţială dintre acest exemplu şi cel al oscilatorului armonic este că, în general, nu va fi liniar în variabilele *J,* iar cele două frecvenţe vor fi dependente de acţiune.

Să examinăm acum efectul perturbaţiei V din hamiltonian (ecuaţia (2.35)). Din cauză că această mărime este în general o funcţie periodică de variabilele unghiulare $a_{1(}$ oc_2, o putem scrie în forma generală de serie Fourier. Putem considera o perturbaţie tipică de forma

$$v = \mathrm{E}\ v\hat{}AJi, \qquad (2.3$$

Este interesant că soluţia ecuaţiei de mişcare, obţinută prin teoria perturbaţiilor, include totdeauna termeni de ordine,

(2.38)

care corespund rapoartelor dintre energia potenţială şi sumele frecvenţelor pentru sistemul neperturbat. Acest fapt conduce la o comportare „periculoasă" cînd coeficientul Fourier $V_{„in„}$ nu se anulează *la rezonanţă* pentru care

$$+ \mathrm{M_2M_2} = 0. \qquad (2.39)$$

Expresia (2.38) este nedefinită şi de aceea ne aşteptăm la o comportare anormală.

Experimentele numerice au arătat că existenţa rezonanţelor transformă comportarea periodică sau cvasiperio- dică în comportare aleatorie (vezi fig. 2.9). Rezonanţele distrug simplitatea mişcării dinamice. Ele corespund transferului de mari cantităţi de energie sau impuls de la un grad de libertate la altul. în calculele numerice se consideră în general numai un număr finit de rezonanţe, de exemplu două.- Ar fi însă important să studiem ce s-ar întîmpla, dacă numărul de rezonanţe ar fi infinit; cu alte cuvinte, dacă ar fi rezonanţe în fiecare regiune a planului $J_{1(}$ J_2, indiferent cit de mic este acest plan. Acesţa este cazul ce corespunde teoremei lui Poincare a- supra inexistenţei sistemelor integrabile, menţionate mai devreme. Rezonanţele conduc la o mişcare atît de neregulată, încît alţi invarianţi ai mişcării decît hamiltonianul nu mai sînt funcţii analitice de variabilele de acţiune. Vom numi acest fenomen „catastrofa Poincare"; el va juca un rol important în capitolele următoare ale acestei cărţi.

Catastrofa Poincare este un fenomen foarte răspîndit. El apare în majoritatea problemelor de dinamică ce-şi au originea în celebra problemă a celor trei corpuri.

Teoria lui Edmund .Whittaker asupra „integralelor a- delfice" (1937) a constituit o bună ilustrare pentru sensul fizic al teoremei fundamentale a lui Poincare. Să considerăm o traiectorie, care începe intr-un punct A în spaţiul acţiunii $J_{lt}\,J_2$ din figura 2.10 şi frecvenţele $w_h < o_2$ în acest punct. Whittaker a reuşit să rezolve formal problema mişcării pentru o largă clasă de hamiltonieni prin dezvoltare în serie, dar tipul de dezvoltare în serie diferă crucial după cum frecvenţele sînt sau nu raţional independente (sau comensurabile). Deoarece coj şi w_2 sînt în general funcţii.continue de variabile de acţiune, ele vor fi raţional dependente de fiecare dată cînd raportul lor este un număr raţional de forma m/n şi vor fi raţional independente, dacă raportul nu este un număr raţional. De aceea, tipul de mişcare este diferit pentru două puncte A şi B, chiar dacă acestea sînt foarte apropiate, deoarece fiecare număr raţional este înconjurat de numere iraţionale şi invers. Acesta este conţinutul fundamental al conceptului de stabilitate slabă, deja menţionat. Catastrofa Poincare poate în mod clar conduce la mişcare „aleatorie". în sisteme integrabile, o traiectorie poate fi văzută ca „intersecţia" invarianţilor mişcării. De exemplu, în cazul a două grade de libertate o traiectorie corespunde inte rsecţiei celor două suprafeţe, $Ji = 81$ şi $J_2 = S_2$, unde şi S_2 sînt constante date (vezi ecuaţia (2.26)). Ori de cîte ori ne ocupăm de catastrofa Poincare invarianţii mişcării, ca şi intersecţia lor, devin funcţii neanalitice, „patologice" (fig. 2.11).

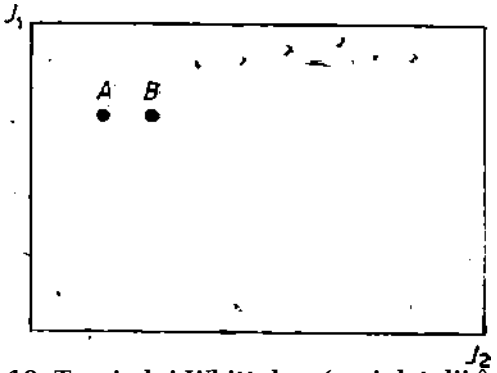


Fig. 2.10. Teoria lui Whittaker (vezi detalii în text.

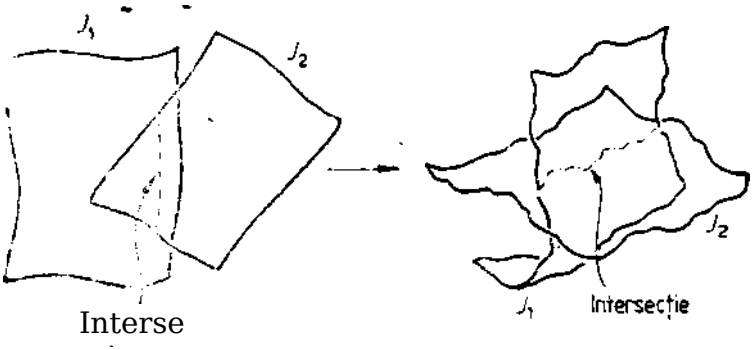


Fig. 2.11. Traiectoria în spaţiul fazelor ca intersecţie a dcyuâ suprafeţe invariante.

Sistemele ne integrabile, în care apare catastrofa Poin- care, sînt mai complicate decît sistemele eigodice (sau cu amestecare). Datorită teoriei Kolmogorov, Moser şi Arnold în cazul sistemelor neintegrabile există în general *ambele* mişcări: periodică, limitată la o parte a spaţiului fazelor disponibil, *şi* haotică, „acoperind" tot spaţiul fazelor. Ambele tipuri de mişcare pot avea o măsură pozitivă. Dimpotrivă mişcările limitate ale sistemelor ergodice (sau cu amestecare) pot avea măsură zero. Consecinţele acestei situaţii sînt analizate în următorul paragraf.

Stabilitate slabă

După cum s-a văzut, există cel puţin două tipuri de situaţii, în care mişcarea dinamică introduce elemente aleatorii. Prima corespunde curgerii cu amestecare (sau curgerilor care satisfac condiţii mai puternice, ca de exemplu curgeri K), iar a doua corespunde catastrofei Poincare, în care rezonanţele împiedică „continuarea" invarianţilor neperturbaţi ai mişcării cînd se iniţiază o interacţie. Cele două situaţii sînt destul de diferite. în primul caz, sistemele dinamice sînt caracterizate printr- rn operator Liou- ville cu proprietăţi spectrale, bine definite (de exemplu spectru continuu) ; în al doilea caz, esenţială este descom-

punerea lui H (vezi ecuaţia (2.35)) în *două* părţi, H_o şi V. Cu toate acestea, în ambele cazuri mişcarea este astfel îneît două traiectorii, oricît ar fi de apropiate punctele **lor** de pornire, pot diverge mult în timp. Aceasta corespunde la ceea ce se numeşte adesea *instabilitatea mişcării* şi este evident importantă pentru comportarea pe termen lung a sistemelor dinamice. Pentru a stabili diferenţa dintre această comportare şi cea a sistemelor simple, să considerăm un pendul simplu, pentru care hamiltonianul **este**

$$H = \frac{}{2mZ'}mgl\cos \mathbf{0}, \qquad \textbf{(2.40)}$$

în care primul termen este energia cinetică,'iar al doilea energia potenţială a cîmpului gravitaţional. Coordonata q este înlocuită cu 0, unghiul de deviaţie.

Un astfel de pendul poate avea două mişcări: el poate ori oscila în jurul poziţiei de echilibru, ori se poate roti în jurul punctului de suspensie. Rotaţia este posibilă numai cînd energia pendulului este suficient de mare. Regiunea în care este posibilă o mişcare sau alta poate fi reprezentată în spaţiul fazelor ca în figura 2.12. Este important pentru noi că puncte vecine din spaţiul fazelor corespunzînd la vibraţie sau rotaţie aparţin aceleiaşi regiuni. De aceea, vom putea decide dacă sistemul se **va** roti sau va vibra chiar pe baza unor informaţii limitate despre starea iniţială a sistemului.

Această proprietate dispare în sisteme în care stabilitatea este slabă. în astfel de sisteme un tip de mişcare poate apărea în orice vecinătate a altui tip de mişcare (vezi fig. 2.13). în acest caz creşterea preciziei observaţiei noastre nu are nici un sens. Microstructura spaţiului faze-

P

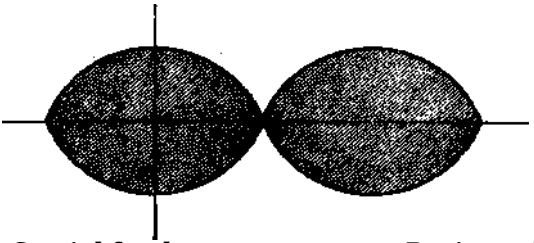


Fig. 2.12. Spaţiul fazelor pentru rotator. Regiunea haşurată corespunde vibraţiei; regiunea exterioară corespunde rotaţiei.

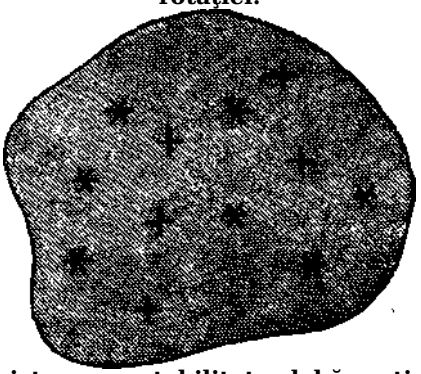


Fig. 2.13. în sisteme cu stabilitate slabă un tip de mişcare, *, poate fi găsit in vecinătatea altuia, +.

lor a devenit extrem de complexă. Din acest motiv argumentele statistice sînt prezentate în fiecare prezicere pe termen lung.

în astfel de situaţii trebuie luate în consideraţie ansamblurile statistice. Nu putem reduce cazul „amestecului" la un caz „pur" corespunzînd unei singure traiectorii (care ar fi reprezentată de o funcţie S în spaţiul fazelor). Această dificultate este de natură *practică* sau *teoretică?* Bu sînt de părere că acest rezultat are o semnificaţie teoretică şi conceptuală importantă, deoarece ne forţează să depăşim limitele unei descrieri dinamice pure. O problemă similară şi anume „este limitarea propagării semnalelor de către viteza luminii o problemă *practică* sau *teoretică!"* a fost rezolvată de teoria relativităţii, care ne-a arătat că trebuie să ne modificăm conceptele de spaţiu şi timp tocmai din cauza limitării menţionate.

Sîntem totdeauna tentaţi să încercăm să

descriem lumea fizică ca şi cum n-am fi o parte a ei. Aşa se face că putem concepe viteze de propagare arbitrare, chiar infinite, sau determinarea condiţiilor iniţiale cu precizie infinită. Dar obiectul fizicii nu este contemplarea lumii din afară. Mai curînd, ea trebuie să descrie lumea fizică căreia îi aparţinem aşa cum ne apare din măsurătorile noastre. în sistemul de gîndire inaugurat de teoria relativităţii şi urmat de mecanica cuantică, un obiectiv fundamental al fizicii teoretice este să clarifice limitele introduse de procesele de măsurare.

Stabilitatea slabă este însă numai un pas spre încorporarea timpului şi ireversibilităţii în structura formală a dinamicii. Aşa cum se va vedea, introducerea entropiei sau, în general, a funcţiei lui Liapunov modifică puternic această întreagă structură formală (vezi capitolele 3 şi 7). Aceasta este o evoluţie foarte neaşteptată. Eram pregătiţi să fim martorii apariţiei de noi structuri teoretice în urma descoperirilor din domeniul fizicii particulelor elementare sau al evoluţiei universului, dar ca noţiunea de ireversibilitate termodinamică, cu care am coexistat 150 de ani, să ne forţeze să inventăm noi structuri teoretice a fost într-adevăr o surpriză.

Accentul trebuie pus pe rolul creator al problemei ireversibilităţii în istoria dinamicii clasice şi, în mai mare iţăsură, a dinamicii cuantice (vezi capitolul 3). Progresele remarcabile ale termodinamicii îşi au originea în provocarea acesteia, care a condus la teoria ergodică şi teoria ansamblurilor. Acest dialog fertil între fizica fiinţei şi a devenirii continuă şi astăzi, aşa cum va reieşi din capitolele 7 şi 8.

CAPITOLUL 3

MECANICA CUANTICĂ

Introducere

După cam s-a demonstrat în capitolul 2, numai recent am început să cuprindem complet complexitatea descrierii dinamicii, chiar şi numai în cadrul dinamicii clasice. Dinamica clasică a încercat să reprezinte o realitate intrinsecă, independent de modul de descriere. Dar cea care a zguduit fundamentele galileiene ale fizicii a fost mecanica cuantică. Ea a desfiinţat convingerea că descrierea fizică este realistă într-un sens naiv, că limbajul fizicii reprezintă proprietăţile unui sistem, independent de condiţiile de experimentare şi de măsurare.

Mecanica cuantică are o istorie foarte interesantă (Jam- mer, 1966; Mehra 1976, 1979). Ea îşi are începuturile în tentativa lui Planck de a reconcilia dinamica cu legea a doua a termodinamicii. Boltzmann a abordat această problemă în cazul particulelor aflate în interacţiune (rezultatele lui vor fi discutate în capitolul 7) pe cînd Planck a considerat că este mai uşor de studiat interacţiunea materiei cu radiaţia. El nu şi-a atins scopul, dar în încercarea sa a descoperit constanta universală, bine cunoscută, *h,* care-i poartă numele.

Un timp teoria cuantică a rămas asociată cu termodinamica în teoria radiaţiei corpului negru şi teoria căldurii specifice. Cînd Arthur Haas a prezentat la Viena, în 19.98, ca parte a dizertaţiei sale, o teorie, ce poate fi considerată precursorul teoriei orbitelor electronice a lui Niels Bohr, a fost respins cu argumentul că teoria cuantică nu are nimic comun cu dinamica.

Situaţia s-a schimbat radical atunci cînd

succesul deosebit al modelului atomic Bohr — Sommerfeld a demonstrat necesitatea evidentă de a construi o nouă dinamică, în care constanta lui Planck să fie încorporată în mod natural. Acest deziderat a fost realizat de Louis de Broglie, Werner Heisenberg, Max Born, Paul Dirac şi mulţi alţii.

Deoarece scopul acestei cărţi nu permite o expunere detaliată al mecanicii cuantice, discuţia ce urmează se va concentra în jurul noţiunilor necesare în studiul nostru: rolul timpului şi al ireversibilităţii în fizică.

Teoria cuantică „clasică", aşa cum a fost formulată **la** mijlocul deceniului al treilea, a fost inspirată de teoria hamiltonianului, rezumată în capitolul 2. Ca şi această teorie a hamiltonianului, teoria cuantică a avut un succes imens pentru sistemele simple, ca rotatorul, oscilatorul armonic sau atomul de hidrogen. Dar, ca şi în dinamica clasică, problemele apar cînd se consideră sisteme mai complicate.

Poate mecanica cuantică să încorporeze firesc conceptul de particulă elementară ? Poate ea descrie procesele de dezintegrare ? Acestea sînt probleme pe care le vom înfăţişa aici. Ele vor reveni în partea IlI-a a cărţii, în discu**ţia** privind puntea dintre fiinţă şi devenire.

Mecanica cuantică este o teorie microscopică, în sensul că a fost introdusă cu scopul primar de a descrie comportarea atomilor, şi moleculelor. Astfel este surprinzător că ea a condus la contestarea relaţiei dintre microcosmosul pe care încercăm să-l observăm şi macrocosmosul căruia noi şi dispozitivele noastre de măsurare îi aparţinem- Se poate spune că mecanica cuantică explicitează conflictul (care înainte de apariţia ei fus.s.: implicit) între descrierea dinamicii şi procesul de măsurare (vezi d'Espagnat, 1976; Jammcr, 1974). în fizica clasică, sînt adesea utilizate ca modele de măsurătoare ideală bare rigide şi ceasuri. Ele au fost principalele instrumente utilizate de Einstein în experimentele lui mintale, dar există un element suplimentar în

măsurătoare care a fost înfăţişat de Bohr. Fiecare măsurătoare este intrinsec ireversibilă: înregistrarea şi amplificarea în măsurătoare sînt cuplate cu evenimente ireversibile ca absorbţia sau emisia de lumină (vezi Rosen- feld, 1965 şi George, Rrogogine şi Rosenfeld, 1973).

Cum poate dinamica, care tratează timpul ca un parametru care nu are nici un sens preferenţial, conduce la elementul de ireversibilitate inseparabil de măsurătoare ? Această problemă continuă să ne preocupe. Este poate una dintre cele mai fierbinţi probleme ale timpului nostru, o problemă în care ştiinţa şi filosofia se întîlnesc. Putem înţelege lumea microscopică în „izolare" ? De fapt, aflăm date despre materie, în special despre proprietăţile ei microscopice, numai prin intermediul dispozitivelor de măsură, care prin natura lor sînt obiecte macroscopice ce constau dintr-un număr mare de atomi şi molecule. într-un sens aceste dispozitive prelungesc organele noastre de simţ. Aparatul poate fi conceput ca un mediator între lumea pe care o explorăm şi noi înşine.

Vom vedea că starea .de sistem cuantic este determinată de *funcţia de undă.* Această ±uncţie de undă satisface o ecuaţie dinamică care este reversibilă în timp, ca şi < cua- ţiile dinamicii clasice. De aceea, această ecuaţie nu poate descrie prin ea însăşi ireversibilitatea măsurătorii.

Aspectul nou al mecanicii cuantice este nevoia noastră atît de reversibilitate cît şi de ireversibilitate. într-un anume sens, această afirmaţie a fost adevărată şi în fizica clasică în care ambele tipuri de ecuaţii au fost utilizate : de exemplu ecuaţiile lui Hamilton ale dinamicii, reversibile în timp, şi ecuaţia lui Fourier pentru propagarea căldurii, care descrie un fenomen ireversibil. Problema poate fi totuşi eliminată, considerînd ecuaţia căldurii ca o ecuaţie fenomenologică, lipsită de semnificaţie fundamentală. Dar cum putem scăpa de problema măsurătorii care este chiar legătura noastră cu lumea fizică ?

Operatori şi complementaritate

Observarea liniilor de absorbţie sau emisie nete a fost de cea mai mare importanţă în formularea mecanicii cuantice. Singura interpretare posibilă a acestora a fost *existenţa* nivelelor de energie discrete în atomi sau molecule. Pentru reconcilierea acestei interpretări cu ideile clasice trebuie făcut un pas importţant. Hamiltonianul, introdus în capitolul 2, poate lua o mulţime continuă de valori, în conformitate cu valorile argumentelor sale, adică coordonatele şi impulsurile. De aceea, părea necesar să înlocuim hamiltonianul *H,* privit ca funcţie continuă, cu un hamiltonian privit ca un operator şi notat H_{op} (pentru **o** introducere în mecanica cuantică vezi Landau şi Lif- schitz, 1960††).

Conceptul de operator în mecanica clasică a fost discutat pe scurt în capitolul 2. Situaţia este însă diferită în mecanica cuantică. Traiectoriile din mecanica clasica necesitau un hamiltonian funcţie de cocrdonate şi impulsuri (vezi ecuaţia (2.4)). Dar cel mai simplu caz cuantic, ca de exemplu interpretarea proprietăţilor atomului de hidrogen, necesită un *operator hamiltonian,* deoarece interpretăm nivelele de energie ca *valorile proprii* asociate cu acest operator (vezi ecuaţia (2.16)). De aceea trebuie pusă şi rezolvată problema cu valori proprii,

$$HopU_K = E_n n_{tj}. \qquad (3.1)$$

Numerele E_t, E_2, ..., $E_„$ sînt nivelele de energie ale sistemului. Desigur, trebuie să stabilim reguli prin care să trecem de la variabile clasice la operatori cuantici. O astfel de regulă este următoarea :

$$q — 7o_P > P — P <>_{\substack{P \\ i\ c<7}} = - \sim , \qquad (3.2)$$

care, fără a intra în detalii, revine la a spune :

---

†† **L. Eandau, E. M. .Lifşit, *Mecanica cuantică,* (trad. din limba rusă), Ed. Tehnică. Bucureşti, 1965.**

* **Cînd nu exista posibilitatea unei confuzii, indicele „op" va fi omis şi se va folosi // în loc de**

„Păstrează coordonatele ca atare şi înlocuieşte impulsurile prin derivate în raport cu coordonatele”^.

într-un anume sens tranziţia de la funcţii la operatori a fost impusă de experimentele de spectroscopie, care au dezvăluit existenţa nivelelor de energie. Această tranziţie a reprezentat un pas firesc şi cu toate acestea nu putem să nu-i admirăm pe Max Born, Pascal Jordan, Werner Heisenberg, Erwin Schrodinger şi Paul Dirac, care au îndrăznit să facă acest salt. Introducerea operatorilor modifică radical reprezentarea noastră despre natură. De aceea este foarte potrivit să vorbim despre „revoluţia cuantică”.

Exemplificarea acestor noi trăsături o poate oferi faptul că operatorii pe care trebuie să-i introducem în general nu comută. Acest fapt are următoarele consecinţe : o funcţie proprie a unui operator descrie starea sistemului în care mărimea fizică reprezentată de acest operator are o valoare bine definită (valoarea proprie). De aceea necomuta- tivitatea înseamnă, în termeni fizici, că nu există o stare în care, de exemplu, coordonata q şi impulsul p să aibă simultan valori bine definite. Acesta este conţinutul bine cunoscutelor relaţii de incertitudini ale lui Heisenberg.

Această consecinţă a mecanicii cuantice este destul de neaşteptată, deoarece ne obligă să renunţăm la realismul naiv al fizicii clasice. Putem măsura impulsul şi coordonata unei particule. Nu putem afirma că *arc* simultan valori bine definite ale coordonatei şi ale impulsului. Heisenberg şi Born printre alţii au ajuns la această concluzie cu cincizeci de ani în urmă. Acest fapt pare astăzi la fel de revoluţionar ca acum cincizeci de ani. De fapt, discuţiile despre sensul relaţiilor de incertitudine n-au încetat niciodată. S-ar putea oare ca prin introducerea unor variabile suplimentare, „ascunse” să refacem spiritul sănătos al fizicii ? Pînă acum a fost dificil, dacă nu chiar imposibil şi de aceea mulţi fizicieni au renunţat la încercările lor. Istoria acestui subiect fascinant nu poate fi relatată aici, dar poate li găsită în monografii specializate (vezi Jammer,

1974).

Nieîs Bohr a formulat principiul *complementarităţii,* bazat pe existenţa unor mărimi fizice, reprezentate de operatori necomutativi (vezi Bohr, 1928). Cred că Bohr şi prietenul meu dispărut Deou Rosenfeld n-ar fi dezaprobat modul în care definesc această complementaritate : lumea este mai bogată decît poate exprima orice limbă. Muzica n-a fost epuizată prin stilizările ei succesive de la Bach la Schonberg. în mod similar nu putem condensa diferitele aspecte ale experienţei noastre într-o singură descriere. Trebuie să apelăm la numeroase descrieri, ce nu se reduc una la alta, dar sînt legate între ele prin reguli precise de translaţie (numite tehnic transformări).

Activitatea ştiinţifică constă din explorare selectivă mai curînd decît descoperirea unei anume realităţi; ea constă din alegerea problemei pe care trebuie să ne-o punem. Cred însă că, în loc să anticipez concluziile din capitolul 9, este mai bine să reiau discuţia despre rpfecanica cuantică.

Reguli de cuantificare

Funcţiile proprii joacă într-o mare măsură rolul vectorilor de bază din algebra vectorială. După cum se ştie din matematica elementară, un vector arbitrar, de exemplu *l,* poate fi descompus în componentele sale de-a lungul setului de vectori de bază (vezi fig. 3.1). Similar, putem reprezenta o stare arbitrară 4’ a unui sistem cuantic mecanic ca o suprapunere de funcţii proprii adecvate,

$$Y = S\ c_n u_n. \qquad (3.3)$$

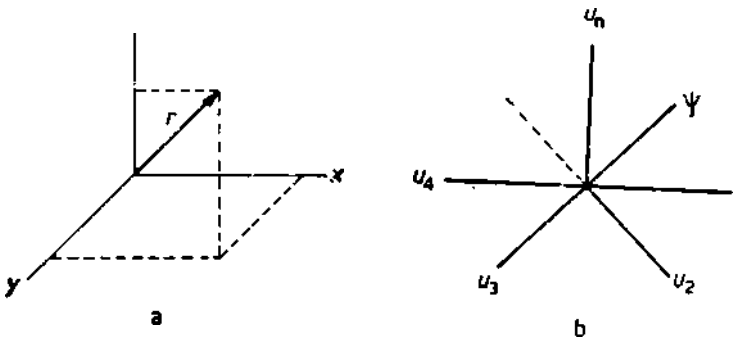


Fig. 3.1. (a) Descompunerea unui vector 1 în componente, (b) Descompunerea unei funcţii de undă T in funcţii

Pentru raţiuni care vor fi descrise în paragraful următor, Y este numită şi funcţie de undă. Este foarte convenabil să alegem un set ortonormal de funcţii proprii (vectorii de bază corespunzători au lungime unitară şi sînt reciproc ortogonali),

$$\langle w, |w_y\rangle \quad \begin{matrix} = 1, \text{ dacă } i = j, \\ = 0, \text{ dacă } i \; j. \end{matrix} \qquad (3\text{-}4)$$

Notaţia <«, |w;> indică un produs scalar,

$$\langle w, |w_;\rangle = \backslash \; utujâx,$$

în care *u;* este complex conjugata lui Prin înmulţirea ecuaţiei (3.3) cu 14 şi utilizarea condiţiilor de ortonor- mare, exprimate prin ecuaţia (3.4), vedem imediat că

$$c_m = (u_m |Y\rangle. \qquad (3.6)$$

Diferenţa principală dintre spaţiul vectorilor unitari (vezi fig. 3.1a) şi spaţiul folosit în mecanica cuantică (vezi fig. 3.1b) constă în numărul de dimensiuni, care este finit în primul caz şi infinit în al doilea. în cazul al doilea se vorbeşte de *spaţiul Hilbert,* iar funcţiile u_n şi Y sînt elemente (sau *vectori)* ai acestui spaţiu. Fiecare element poate apărea în două moduri, la stînga sau la dreapta în produsul scalar (ecuaţia- (3.5)). De aceea Dirac (1958) a introdus o notaţie elegantă. Elementul u_n poate fi scris fie ca un vector *bra*

fie ca un vector *ket*[##]

|Wn>.

Produsul scalar devine atunci produsul unui vector *bra* cu unul *ket,*

Această notaţie ne permite să exprimăm într-o formă compactă proprietăţi importante ale spaţiului Hilbert. Să presupunem că dezvoltarea din ecuaţia (3.3) este valabilă pentru toate elementele. Utilizînd notaţia *bra — ket* e- cuatia (3.6) se poate scrie pentru un element arbitrar O,

$$1 <!>>_{n} = \underline{P}\ c_{„}|W_{„}> = 2D_{n}\ _{|Un><U_{n}|Q>.}$$

Deoarece această relaţie trebuie să fie adevărată pentru orice | arbitrar, se obţine *relaţia de completitudine,*

$$1=E_{n}\ !«»><«»I \qquad (3.7)$$

pe care o vom utiliza de multe ori. După această scurtă excursie în formalism, să revenim la fizică.

Coeficienţii dezvoltării, c,„ care apar în ecuaţia (3.3), au un sens fizic important. Dacă măsurăm o mărime fizică (de exemplu energia) pentru care *u„* sînt vectorii proprii, probabilitatea de a găsi valoarea proprie corespunzătoare lui u_n (fie aceasta *E„)* este $|c_{„}|^2$. Funcţia Y, care specifică starea cuantică, este de aceea numită *amplitudine de probabilitate* (pătratul ei dă chiar probabilitatea). Această remarcabilă interpretare fizică a lui Y este daţorată lui Born (vezi Jammer, 1966).

S-a menţionat deja că în mecanica cuantică mărimile fizice sînt reprezentate prin operatori. Aceşti operatori nu sînt însă arbitrari. Clasa specifică de operatori care ne interesează poate fi definită prin asocierea fiecărui operator *A* cu un operator *adjunct* .4^{+},

$$<v|Am> = <A^{+}v|«>. \qquad (3.8)$$

în mecanica cuantică joacă un rol fundamental operatorii autoadjuncţi (sau hermitici),

---

în limba engleză, *bracket* = paranteză (n.t.).

A =-A+ (3.9) Importanţa acestora provine din faptul că valorile proprii ale operatorilor autoadjuncţi sau hermitici sînt reale. Mai mult, un operator hermitic conduce la o mulţime ortogonală de funcţii proprii ce satisfac condiţia (3.1). Adesea se afirmă că *,,observabilele' sînt reprezentate în mecanica cuantică prin operatori hermitici.* Sînt oare toate observabilele operatori hermitici ? Aceasta este o întrebare complicată, de care ne vom ocupa în capitolul 8.

în afară de operatorii hermitici avem nevoie de o a doua clasă de operatori, asociaţi cu schimbările de coordonate. Se ştie din geometria elementară că modificările de coordonate nu schimbă valoarea unui produs scalar. De aceea să considerăm un operator J, pentru care un produs scalar este un invariant (ecuaţia (3.5)). Aceasta implică

$$\{Au[Av> = \qquad (3.10)$$

de unde rezultă, după utilizarea ecuaţiei (3.8),

$$A+A = 1. \qquad (3.11)$$

Prin definiţie, operatorii care satisfac ecuaţia (3.11) se numesc *operatori unitari.* Inversul operatorului A este A^{-1}, astfel îneît

$$J.4\text{-}1 = J\text{-}L4 = 1. \qquad (3.11')$$

Se vede că operatorul unitar este caracterizat de următoarea proprietate: inversul său este egal cu adjunctul său,

$$.4\text{-}! = J+. \qquad (3.12)$$

Transformarea de asemănare trebuie adesea efectuată cu operatori ca şi în geometria elementară. O asemănare S conduce de la .4 la .4 prin intermediul relaţiei

$$\check{A} = S\hat{}AS. \qquad (3.13)$$

Este interesant că aceste asemănări lasă invariante toate proprietăţile algebrice; de exemplu, dacă

$$C = AB, \text{ atunci } C = AB, \qquad (3.14)$$

deoarece utilizînd ecuaţia (3.11')

$$C = S\text{-}'ABS = (S\sim^{1}AS)(S\sim^{1}BS).$$

Asemănarea (ecuaţiei (3.13)) poate fi considerată doar o modificare de coordonate dacă S este un operator unitar. Acum sîntem gata să formulăm problema cuantificării ca problema găsirii unui sistem de coordonate convenabil în care liamiltonianul ia o formă simplă, diagonală. Aceasta este regula de cuantificare Born —Heisenbeng — Jordan (vezi Dirac, 1958).

Pornim de la un hamiltonian care conţine, ca în ecuaţia
(2.1), o contribuţie cinetică (sau *neperturbata) H_o* plus o energie potenţială (sau *perturbaţie) V.* Apoi putem căuta o asemănare

$$H = S\text{-}'HS, \tag{3.15}$$

în funcţie de un operator unitar S, care transformă hamil- tonianul iniţial în unul diagonal. Acesta este echivalent cu rezolvarea problemei valori proprii din ecuaţia (3.1). într-adevăr, putem reprezenta *H* ca o matrice şi ecuaţia
(3.1) arată că, în reprezentarea care foloseşte funcţiile proprii, *H* este reprezentat ca o matrice diagonală,

$$\langle w, |Hup\rangle = E/w, ;w_y\rangle \tag{3.16}$$

Este izbitoare analogia cu problema transformării mecanicii clasice, considerată în capitolul 2, în paragraful despre sistemele integrabile.

Regulile de cuantificare Born — Heisenberg — Jordan vor fi reluate în capitolul 8, într-o discuţie asupra modului în care pot fi cuantificate sistemele care prezintă' procese ireversibile. Pentru moment este suficient să observăm că sistemelor integrabile le-au fost aplicate două descrieri posibile, ca şi în teoria transformării clasice. într-adevăr, diagonalizarea hamiltonianului este asemănătoare cu transformarea clasică a hamiltonianului în variabile de acţiune (ecuaţia (2.26)).

Acest punct de vedere poate fi ilustrat de un solid armonic care corespunde unor atomi vecini sau molecule vecine a căror deplasare relativă este atît de mică, îneît poete fi descrisă în funcţie de o energie potenţială pătra- tică in deplasare, ca în oscilatorul armonic (ecuaţia (2.2)). Acest sistem

poate fi tratat în două moduri. Primul corespunde interacţiunii dintre particule vecine din solid; în acest caz se consideră atît energia cinetică, cît şi cea potenţială (vezi fig. 2.5 a). Al doilea necesită o transformare canonică (ca în paragraful despre sisteme integrabile din capitolul 2) pentru. a elimina energia potenţială. Apoi putem considera solidul ca o suprapunere de oscilatori independenţi şi calcula nivelele de energie ale fiecărui oscilator (fig. 2.5b). Avem din nou opţiuni de descriere: una în care entităţile nu sînt bine definite (deoarece parte din energia solidului este „între" particule) şi alta în care ele sînt independente, „modurile normale" ale solidului. Revenim din nou la întrebarea: aparţine lumea noastră fizică uneia dintre aceste două descrieri idealizate, sau este nevoie de o a treia descriere ? Ne vom ocupa de această întrebare mai tîrziu, în acest capitol, în paragraful a- supra teoriei ansamblurilor în mecanica cuantică.

Evoluţia în timp în mecanica cuantică

în paragraful precedent a fost introdus conceptul de stare a sistemului cuantic, aşa cum este descrisă de vectorul de stare T. Avem acum nevoie de o ecuaţie care să descrie dependenţa acestuia de timp. Această ecuaţie trebuie să aibă în mecanica cuantică rolul ecuaţiilor lui Hamilton (2.4) din mecanica clasică. Schrodinger a fost condus în formularea acestei noi ecuaţii de analogia cu optica clasică, valorile proprii corespunzând ecuaţiei frecvenţelor caracteristice, asociate cu fenomenele ondulatorii. Ecuaţia lui Schrodinger este o ecuaţie, de *undă* ce implică mărimea dinamică de bază, hamiltonianul. Forma lui explicită este

$$\hat{I}A\text{—} = 7/\,Y \qquad (3.17)$$

în'careieste —1, iar *li* este constanta lui Planck împărţită la 2- (vom lua adesea *li* = 1 pentru a evita excesul de notaţii). Ţineţi seama de faptul că

această ecuaţie nu este dedusă în mecanica cuantică, ci numai presupusă. Ea poate fi validată numai prin comparaţie cu experienţa.

Ecuaţia lui Schodinger este o ecuaţie *cu derivate parţiale,* în care derivatele în raport cu coordonatele apar în H_{op} (vezi paragraful următor), spre deosebire de ecuaţiile lui Hamilton (2.4). Ele au însă un element comun: atît ecuaţiile lui Hamilton, cît şi ecuaţia lui Schrodinger sînt de ordinul întîi în timp. Dacă se cunoaşte T la un moment arbitrar t_0 (împreună cu condiţiile la limită, astfel înеît —*■ 0 la distanţe infinite) putem calcula T pentru .timpi arbitrari din viitor şi din trecut. în acest sens

recîştigăm punctul de vedere determinist al mecanicii clasice, dar el se aplică funcţiei de undă şi nu traiectoriei, ca în mecanica clasică.

Discuţia asupra ecuaţiei lui Liouville din capitolul 2 se poate aplica direct aici. Este adevărat că Y reprezintă o amplitudine de probabilitate (aşa cum p în ecuaţia (2.12) reprezintă o probabilitate), dar evoluţia ei în timp are un caracter strict dinamic. Ca şi în ecuaţia lui Liouville, nu există nici aici o condiţie simplă pentru un proces probabilistic ca mişcarea browniană.

Evoluţia în timp este; determinată de hamiltonian. De aceea în mecanica cuantică hamiltonianul (mai precis o- peratorul hamiltonian) joacă un rol *dublu.* Pe de o parte, el determină nivelele de energie prin ecuaţia (3.1). Pe de altă parte, el determină evoluţia sistemului în timp.

Este de asemenea important să observăm că ecuaţia lui Schrodinger este liniară. Dacă la un moment dat *t* avem

$$Y(/) = \qquad + «_2Y_2(/), \tag{3.18}$$

atunci la alt moment arbitrar *t',* mai devreme sau mai tîrziu decît *t,* vom avea, de asemenea,

$$Y(i') = \qquad + a_2Y_2(f). \tag{3.19}$$

Am văzut că Y determină probabilitatea rezultatului unei experienţe şi poate fi numită în mod adecvat amplitudine de probabilitate. Y este de asemenea numită *funcţie de undă,* deoarece ecuaţia (3.17)

sugerează o asemănare formală puternică cu ecuaţiile de undă din fizica clasică.

Este uşor să găsim soluţia formală a ecuaţiei lui Schro- dinger (3.17),

$$Y(/) = c^{-i//'}Y(f = 0), \qquad (3.20)$$

care poate fi verificată prin derivare. Această formă este întru totul similară cu ecuaţia (2.12'), cu excepţia faptului că operatorul lui Liouville *L* este înlocuit cu hamiltonianul *H.* Observaţi că $c^{il"}$ (sau c^{iLl}) este un operator unitar, conform cu ecuaţia (3.12)

$$_ \, e^{iHt} _ \qquad -1$$

ceea ce rezultă din faptul că *H* este hermitic. De aceea, atît în mecanica clasică, cît şi în cea cuantică, evoluţia în timp este dată în funcţie de o transformare unitară. "Evoluţia în timp corespunde cu totul unei schimbări de coordonate!

Dacă folosim dezvoltarea (din ecuaţia (3.3)) lui Y după funcţiile proprii ale hamiltonianului, din ecuaţia (3.20) se obţine următoarea relaţie explicită:

$$= \qquad (3.2i)$$
$$k$$

în conformitate cu regula noastră, probabilitatea - de a găsi sistemul în starea u_k va fi dată de

$$. \qquad cj^2 = |cj^2. \qquad (3.22)$$

Este important de observat că această probabilitate nu depinde de timp. în reprezentarea în care energia este diagonală, nu se „întîmplă" nimic. Funcţia de undă se „roteşte" pur şi simpul în spaţiul Hilbert, iar probabilităţile sînt constante în timp.

Mecanica cuantică poate fi aplicată la sisteme formate din multe particule. Aici conceptul de indiscernabil joacă un rol important. Fie de exemplu un grup de *N* electroni. Y va depinde de toţi cei A' electroni. O permutare a electronilor 1 şi 2, de exemplu, ar trebui să nu schimbe configuraţia fizică. De aceea trebuie să impunem cu (amin- tiţi-vă că Y este o amplitudine de probabilitate şi să probabilităţile sînt date de $IY|^2$)

$$|Y(1,2)\ i^2 = |Y(2,1)\ i^2. \qquad (3.23)$$

Această condiţie poate fi satisfăcută în două moduri. Fie

$$Y(l,2) = +Y(2,1), \qquad (3.24)$$

fie

$$Y(l,2) = —Y(2,l). \qquad (3.24')$$

Aceste două moduri corespund celor două *statistici cuantice* fundamentale: statistica Bose, cînd funcţia de undă nu se schimbă la permutarea celor două particule, şi statistica Fermi, cînd se schimbă. Tipul de statistică pare să fie o proprietate fundamentală a materiei, deoarece toate particulele elementare cunoscute ascultă de una dintre cele două statistici. Protonii, electronii etc. sînt *fermioni,* iar fotonii şi unele particule instabile, ca mezonii, sînt *bosoni.* Descoperirea acestei distincţii dintre fermioni şi bosoni, care înfăţişează structura materiei la toate nivelele, reprezintă una dintre cele mai mari realizări ale mecanicii cuantice. Comportarea metalelor, de exemplu, n-ar fi putut fi înţeleasă fără statistica Fermi aplicată la electroni, iar comportarea heliului lichid este o frumoasă ilustrare a statisticii Bose. Problema statisticilor Bose sau Fermi va fi studiată în paragraful următor, în legătură cu dezintegrarea stărilor cuantice.

Teoria ansamblurilor in mecanica cuantică

Putem calcula valoarea medie <A) a unei mărimi dinamice A, ale cărei valori proprii sînt a_{lf} $a_{2,}$ ... utilizînd formalismul mecanicii cuantice. Prin definiţie, o valoare medie este suma tpturor valorilor a_{lt} $a_{2,}$ ... pe care le poate lua variabila, fiecare valoare fiind înmulţită cu probabilitatea corespunzătoare. Cu ajutorul ecuaţiei (3,6) obţinem

$$\underset{n}{<A>} = k.\ I^2 = E\underset{H}{<T\ !«„><«« |T>}. \qquad (3.25)$$

Folosind definiţia funcţiilor proprii $u_{„,}$

aceasta poate fi de asemenea scrisă astfel:

$$\langle A \rangle = \langle Y|AY \rangle. \qquad (3.26)$$

Este important de constatat că valoarea medie <A> este *pătratică* -în amplitudinea probabilităţii, spre deosebire de ecuaţia (2.14), care este *liniară,* în funcţia de distribuţie Gibbs, p. Notaţi, de asemenea, că într-un sens, chiar un sistem caracterizat de o funcţie de undă bine definită Y, corespunde deja unui ansamblu.

într-adevăr, dacă dezvoltăm Y, de exemplu după funcţiile propr'i ale hamiltonianului (vezi ecuaţia (3.3)) şi măsurăm energia, putem găsi valorile proprii E_t, E_2, . . ., fiecare cu probabilitatea c_L j^2, ic., ^{2}, . . . Aceasta pare să fie o consecinţă inevitabilă a interpretării statistice, dată de Born mecanicii cuantice. Prin urmare, mecanica cuantică poate numai să facă preziceri despre experienţe „repetate". în acest sens, situaţia seamănă cu cea a unui ansamblu clasic al sistemelor dinamice, descrise de ansamblul Gibbs.

Cu toate acestea, în mecanica cuantică există o diferenţă netă între *cazurile pure* şi *amestecuri* (vezi paragrafu intitulat „Ecuaţiile hamiltoniene ale mişcării şi teoria ansamblurilor", din capitolul 2), Pentru a formula această diferenţă este util să introducem analogul cuantic al funcţiei de distribuţie Gibbs, p. Pentru aceasta trebuie să introducem mai întîi o mulţime de funcţii ortonormate, complete, *n,* ca în ecuaţiile (3.4) şi (3.7),

$$<;zim> = 8,.„,, S\ î«><» | = 1 \qquad (3.27)$$

Apoi îl dezvoltăm pe Y după funcţiile *n* şi utilizăm ecuaţia (3.6) obţinînd

$$\langle A \rangle = \langle ^*|AY \rangle = £\langle Y|w\rangle\langle «|AY\rangle = \qquad (3.28)$$
$$= 22\langle w|AY\rangle\langle Y|n\rangle.$$
$$n \quad \bullet$$

în mecanica clasică operaţia de mediere irfclude integrarea pe spaţiul fazelor (vezi ecuaţia (2.14)). Acum introducem *operaţia de aflare a urmei,* care

joacă un rol similar în mecanica cuantică,

$$\mathrm{Tr}O = \underset{n}{\underline{5?}} \langle M \mid On) \qquad (3.29)$$

şi operatorul densitate, p definit prin

$$p = Y\rangle\langle Y|. \qquad (3.30)$$

Această definiţie utilizează din nou „paranteza” lui Dirac (vezi ecuaţia (3.7)). Operatorii acţionează asupra elementelor spaţiului Hilbert. De exemplu p acţionînd asupra lui | Y >, va da, conform cu definiţia (3.30),

$$p\,|0\rangle\rangle = |Y\rangle\langle Y|\langle D\rangle = -\langle Y|\langle D\rangle|Y\rangle.$$

Introducerea definiţiei (3.30) permite obţinerea pentru media <A), dată de ecuaţia (3.28), a expresiei compacte

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}(AY\rangle\langle Y) = \mathrm{Tr}Ap, \qquad (3.31)$$

care corespunde exact formei clasice (2.14), integrala peste spaţiul fazelor fiind înlocuită cu operatorul urmă.

.. Expresia (3.31) poate fi scrisă ca

$$\langle A\rangle = E < n \mid A \mid n' > < n' \mid p \mid n >,$$

(3.31')

î:i care am folosit notaţia

$$|/1\ |n'y = (n\,\text{j}.4n'y.$$

Dacă observabila .4 este diagonală (adică dacă A j w) = = a_H | M», expresia (3,31') se reduce simplu la

$$\text{</l>} = \pounds\ \text{<n} \mid A \mid \text{7z> <»} \mid \text{p} \mid ny = \quad (3.31'')$$
$$= 22\text{«« <}^{\text{M}}\text{ip !«>•}$$

De aceea, elementele diagonale ale lui p pot fi privite ca *probabilităţi* de a găsi valoarea a_{it} a observabilei. Menţionăm că urma lui *z* este unitară, deoarece (vezi ecuaţiile (3.27) şi (3.30))

$$\text{Trp} = \underset{n}{22}\ \text{<}^{\text{w}}\ \text{<}^{\text{T T}}\ \text{i «>} \quad = \text{J2 < T} \mid \text{w> <w !'!'>}$$
$$=$$
$$= \text{<Y|T> = } \mathbf{1.}$$

Aceasta este analogul cuantic al ecuaţiei (2.9).

Ca şi în mecanica clasică, metoda ansamblurilor este interesantă, deoarece permite abordarea unor situaţii generale, de exemplu corespunzătoare- unei suprapuneri ponderate a diferitelor funcţii de undă. Atunci ecuaţia (3.30) devine

$$\text{p} = \text{LA} \qquad |, \qquad (3.32)$$

cu

$$00^*\text{^ 1, LA} = 1, \qquad (3.33)$$

unde A reprezintă ponderile corespunzătoare diferitelor funcţii de undă care alcătuiesc ansamblul.

Forma operatorului de densitate p permite realizarea unei distincţii clare între cazurile pure corespunzînd unei singure funcţii de undă şi amestecuri. în primul caz, p este reprezentat de ecuaţia (3.30), iar în al doilea de ecuaţia (3.32), ceea ce conduce la o distincţie formală simplă. Pentru cazurile pure,

$$\text{p'-= IY><T,T><'F|} = \text{|T><*F|} = \text{p},$$

ar p este atunci un operator idempotent. Altfel stau lucrurile în cazul amestecurilor.

Distincţia dintre cazurile pure şi amestecuri este necesară pentru a formula problema măsurării, cum se va vedea în paragraful intitulat Problema măsurării.

Reprezentarea Schrodinger şi reprezentarea Heisenberg

O dată cunoscută dependenţa de timp a funcţiei undă prin rezolvarea ecuaţiei lui Schrodinger, obţinem imediat (din ecuaţia (3.30)) variaţia în timp a densităţii p,

$$p(Z) = {}_{f}\, p(O)e^{“”,\ '} \qquad (3.34)$$

care, prin derivare, conduce la

$$i = Hp - pH. \qquad (3.35)$$

O’/

Această ecuaţie este valabilă pentru cazuri pure şi pentru amestecuri. Obţinem exact acelaşi tip de formulă ca cea dedusă în mecanica clasică (formula 2.11)). Singura diferenţă constă în apariţia *comutatorului* lui *H* cu p în locul parantezei Poisson.

Pentru a evidenţia asemănarea dintre aceste două situaţii vom scrie ecuaţia evoluţiei (3.35) şi soluţia ei formală din nou, sub forma

$$i \underset{\boldsymbol{ct}}{=} Lp,\ p(t) = c\, p(0), \qquad (3.36)$$

ivcluzînd operatorul lui Liouville, care are acum un sens nou. Aceasta ne va permite să tratăm atît sistemele clasice, cit şi cele cuantice prin aceleaşi metode, în capitolul 7.

Să mai aruncăm o privire asupra valorii medii a une mărimi mecanice şi variaţiei ei în timp. Utilizînd ecuaţiile (3.31) şi (3.34), obţinem

$$\begin{aligned} <A(Z)> &= Tr/lp(f) = TrAc^{\,iH'}pe^{iH'} = \\ &= Tr^{\wedge"'}\, Ac^{\,iW'})p = Tr.4(/)p, \end{aligned} \qquad (3.3$$

deoarece definiţia operatorului urmă (ecuaţia (3.29)) implic; că (vezi expresia (3.31'))

Tr.JB = TrZM. (3.38 Deşi operatorii sînt în general necomutativi (vezi paragraful despre operatori şi complementaritate, în acest capitol), ei sînt comutativi cînd sînt implicaţi în operaţia de aflare a urmei. De asemenea, am scris p în loc de p(/ = 0). Putc-m de aceea obţine valoarea medie <.! (/)> în două moduri echivalente. în primul, densitatea se modifică în timp şi *A* rămîne constant, iar în al doilea, considerăm că densitatea rămîne constantă, dar mărimea mecanică .4 se schimbă conform cu ecuaţia (3.37),

$$A(t) = c^{\text{™}}\, Ae^{-\text{™}}. \qquad (3.39)$$

A doua descriere este numită *reprezentarea Hcisenberg.* Ea este diferită de *reprezentarea Schrodinger* prin aceea că, în loc să considere mărimi ca .1 independente de timp, consideră funcţia de undă H' sau p independente de timp. Derivarea ecuaţiei (3.39) în raport cu timpul conduce la (vezi ecuaţiile (3.35) şi (3.36))

$$\frac{i}{il} — = AH - HA. \qquad = - LA \qquad (3.40)$$

Observaţi să expresia are aceeaşi formă cu ecuaţia lui Liouville (3.36), cu excepţia faptului că *L* este înlocuit cu — *L.* Acest rezultat va fi folosit în capitolul 7.

în dinamica clasică se face o distincţie similară. Ecuaţia (2.5) corespunde ecuaţiei lui Heisenberg, iar ecuaţia (2.11) ecuaţiei lui Schrodinger. Aceste două ecuaţii diferă prin semnul operatorului 7, cu paranteze Poisson, definit prin ecuaţia (2.13).

Ansambluri de echilibru

Conceptul de ansambluri do echilibru a fost introdus pentru sisteme clasice în capitolul 2 şi poate fi uşor extins la sisteme cuantice. Cu toate acestea, există diferenţe interesante între sistemele

dinamice clasice şi cuantice. De exemplu, se poate arăta că sistemele ergodice, cuantice ;înt *nedegenerate* (fiecărei valori proprii a energiei îi corespunde o singură funcţie proprie). Acest rezultat, care a ost stabilit de von Neumann (vezi Farquhar, 1964), limi- :eazâ inter-sul pentru abordarea ergodică, deoarece majo- ritaf ca s'stcmclor cuantice ce ne interesează sînt degenerate. De exemplu, o energie dată poate fi divizată în multe moduri intre excitaţiile posibile ale unui sistem cu mai multe particule. De aceea mai mulţi fizicieni, începînd cu von Neumann însusi, au încercat să definească-*macro-obser- vabile* care să dea o descriere *aproximativă* a dinamicii şi să includă evoluţia spre echilibru. Din nou ne întîlnim cu ideea că apropierea de echilibru şi, mai general, conceptul de ireversibilitate corespund unei *aproximaţii* a dinamicii. Vom vedea în capitolul 7 că putem considera această problemă foarte diferit: ireversibilitatea corespunde într-adevăr unei extinderi a dinamicii, care este posibilă cînd sînt satisfăcute unele condiţii suplimentare (de tipul stabilităţii slabe în dinamica clasică).

Problema măsurării

Multe probleme conceptuale se referă chiar la formularea mecanicii cuantice. De exemplu: este într-adevăr inevitabilă abaterea de la cauzalitatea clasică? Nu am putea să introducem variabile „ascunse", suplimentare şi să facem astfel formalismul mecanicii cuantice mai asemănător cu cel al mecanicii clasice ? Aceste întrebări sînt splendid trecute în revistă în monografia lui Bernard d'Espagnat (1976). în ciuda cheltuielii de efort cu încercări de a rezolva astfel de probleme, nu s-a realizat vreun succes important pînă în prezent. De aceea atitudinea noastră va fi diferită : acceptăm formalismul mecanicii cuantice, dar ne întrebăm cît de departe putem merge cu el fără a-i aduce modificări importante.

Această întrebare se pune în legătură cu problema măsurării, menţionată mai sus, în acest

capitol. Să presupunem că începem cu o funcţie de undă ^{V}F şi densitatea corespunzătoare p, dată de ecuaţia (3.30),

$$T = Sc„w„$$

$$p = |T><Y| = 22 \quad i«„><w». I \quad (3\text{-}41)$$

$$nm$$

Măsurînd o mărime dinamică,, de exemplu energia, ale cărei funcţii proprii sînt w,„ obţinem diferite valori proprii E_{lt} E_2, ..., cu probabilităţile O dată ce arr obţinut o valoare proprie dată, de exemplu E_{it} ştim că sistemul se află în mod necesar în starea w,-. La finele măsurătorii avem un *amestec,*

$$u_t\, u_2 Y \text{-}* :$$
$$u_k$$

cu probabilităţile $|Cj\ l^2> l^c 21^2> \blacksquare \blacksquare \blacksquare > I^c AI^2$, •••• Conform cu ecuaţia (3.32), densitatea corespunzătoare p este acum

$$P = £M^2K><M\text{-} \quad (3.42)$$
$$n$$

care este foarte diferită de ecuaţia (3.41).

Transformarea ecuaţiei (3.41) în (3.42), numită adesea *reducerea pachetului de unde,* nu aparţine tipului de transformări unitare (ecuaţia (3.20)), descrise de soluţia ecuaţiei lui Schrodinger. Von Xeumann (1955) a exprimat această diferenţă în modul cel mai elegant arătînd că putem defini o „entropie" care creşte cînd trecem de la o stare pură la un amestec. în acest fel problema ireversibilităţii a ajuns chiar în' centrul fizicii.-

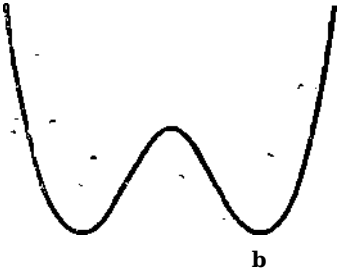
Cum este oare posibilă această problemă? Am văzut că ecuaţia lui Schrodinger este liniară (vezi ecuaţia (3.18)). De aceea o stare pură trebuie să rămînă ca atare. Dacă „nivelul fundamental" al descrierii este într-adevăr ecuaţia lui Schrodinger, nu putem găsi uşor o ieşire. Există multe sugestii în cartea lui d'Espagnat (1976), dar nici una nu este destul de convingătoare.

Soluţia propusă de von Neumann însuşi (1955)

şi susţinută de alţii, inclusiv Eugene Wigner, este să părăsim domeniul fizicii şi să invocăm rolul activ al observatorului. Această soluţie este pe linia filosofici generale, deja menţionată, după care ireversibilitatea *nu* rezidă în natură, ci în noi. în cazul de faţă,, *subiectul perceptiv* angajat în actul de observaţie este , cel care decide asupra producerii unei tranziţii între o stare pură şi un amestec. Punctul de vedere este criticabil, dar ne întrebăm din nou cum introducem ireversibilitatea într-o lume „reversibilă" ?

Alţii merg chiar mai departe ; ei pretind că nu există nici 6 reducere a ja.'hetului de unde, din moment ce universul nostru se scindează continuu într-un număr enorm de ramuri ca rezultat al interacţiunilor de tip măsu-

rătoarа! Deşi aceste puncte de vedere extreme nu vor fi discutate aici, trebuie observat că fie şi numai existenţa lor este o dovadă că fizicienii nu sînt pozitivişti. Ei nu se mulţumesc numai să dea



Vom reveni la această problemă în capitolul 8. <Să observăm aici că

reguli care pur şi simplu „merg”!

Fig. 3.2. un potenţial simetric. ţre sf^ri pure şi amestecuri, care este formal foarte clară în mecanica cuantică, se poate situa dincolo de orice precizie finită a măsurătorii. De exemplu, să considerăm un potenţial simetric cu două minime, ca cel reprezentat în figura 3.2.

Să presupunem că corespunde unei funcţii de undă centrată în regiunea „a” şi uneia centrată în regiunea ,,b”. Distincţia dintre stări pure şi amestecuri diferă prin termeni ce implică produsul Acest produs poate fi- însă extrem de mic, atunci cînd bariera de potenţial are dimensiuni macroscopice. Cu alte cuvinte, funcţiile de undă pot deveni „inobservabile”, ca traiectoriile din problemele care implică stabilitatea slabă, considerate în capitolul 2. Această remarcă va juca un rol important în teoria proceselor cuantice ireversibile, prezentate în capitolele 7—9.

Dezintegrarea particulelor instabile

înainte de a discuta dezintegrarea particulelor instabile, trebuie clarificată distincţia dintre sistemele „mici” şi cele „mari”. Tranziţia de la un spectru discret la unul continuu a fost tratată în capitolul 2, în secţiunea despre operatori. O teoremă generală în mecanica cuantică afirmă că

sistemele cuantice conţinute într-un volum *finit* au un spectru discret. De aceea, pentru a obţine un spectru, continuu trebuie să ajungem la limita unui sistem infinit. Această situaţie contrastează cu sistemele clasice, în care, după cum s-a menţionat în capitolul 2, operatorul Eiou- ville poate avea un spectru continuu chiar şi pentru sisteme *finite.* Deosebirea provine din faptul că operatorul Liouville clasic acţionează în spaţiul fazelor, care implică viteze (sau impulsuri), totdeauna variabile continuu, pe cînd operatorul hamiltonian acţionează asupra coordonatelor spaţiale (sau asupra spaţiului impulsurilor, dar nu asupra ambelor; vezi ecuaţiile (3.1) şi (3.2)).

Un spectru discret pentru *H* înseamnă o mişcare peiio- dică. Cînd spectrul devine continuu, situaţia se modifică. Să vedem cum se modifică evoluţia în timp în cazul tranziţiei spre un spectru continuu. în locul sumei din ecuaţia (3.21) trebuie folosită o integrală. Utilizarea valorii proprii a energiei ca variabilă independentă ne permite să scriem această integrală după cum urmează:

$$Y(f) = [de\ c\ /(e). \qquad (3.43)$$
$$(1$$

Este important că această integrală trebuie luată de la o valoare finită (în acest caz valoarea finită este egală cu zero) la infinit. într-adevăr, dacă hamiltonianul ar putea lua valori negative, arbitrar de mari, sistemul ar fi instabil ; de aceea trebuie să existe o limită inferioară.

în locul variaţiei periodice, reprezentată de ecuaţia (3.21), obţinem acum o *integrală* Fourier, care poat.e reprezenta un tip mult mai larg de variaţie de timp. în principiu, această situaţie este bine venită. Putem, de exemplu, aplica această formulă la dezintegrarea unei particule instabile sau la dezexcitarea unui nivel atomic excitat. Atunci, introducînd condiţii iniţiale adecvate, ne-ar conveni să găsim o scădere exponenţială a probabilităţii,

$$|T(/) \quad \sim e\text{-}'i| \bullet \qquad (3.44)$$

în care T este timpul de viaţă. Fenomenul decurge apropiat de acest model, dar nu exact aşa. De fapt, formula (3.44) nu poate fi niciodată exac'.ă. Ca o consecinţă a celebrei teoreme Paley-Wiener (1934), o integrală Fourier de forma (3.43), în care integrarea se face de la o valoare finită la infinit, se amortizează totdeauna mâi lent decît exponenţiala la limita timpilor lungi. în plus, ecuaţia (3.43) conduce la abateri de durată scurtă de la legea exponenţială.

Este adevărat că multe studii teoretice au arătat că abaterile de la exponenţială sînt prea mici pentru a putea fi măsurate în prezent. Este important ca investigaţiile experimentale şi cele teoretice să fie continuate. Existenţa abaterilor dezintegrării de la legea exponenţială conduce la probleme serioase în legătură cu semnificaţia caracterului indiscernabil. Să presupunem că am realizat un fascicul de particule instabile, de exemplu niezoni, pe care îl lăsăm să se dezintegreze şi că mai tîrziu am realizat un alt grup de mezoni. Strict vorbind, aceste două grupuri de mezoni, realizate la două momente diferite, ar trebui să aibă legi diferite de dezintegrare şi noi am putea distinge între cele două grupuri, aşa cum distingem femeile în vîrstă de cele tinere. Acest lucru pare straniu. Dacă trebuie să alegem, cred că ar trebui să păstrăm indiscernabilitatea ca un principiu fundamental.

Desigur, dacă am restrînge conceptul de particule elementare la particule stabile, aşa cum a sugerat Wigncr, de exemplu, în multe ocazii, această problemă ar dispărea. Dar pare dificil să restrîngem schemele existente pentru particule elementare la particule stabile. Pare corect să afirmăm că oamenii de ştiinţă sînt din ce în ce mai convinşi că o generalizare a mecanicii cuantice trebuie să includă şi particulele instabile. De fapt, dificultăţile sînt şi mai mari. Noi vrem să asociem particulelor elementare proprietăţi bine definite, *în ciuda interacţiunilor lor.* Pentru a ne referi la un caz concret, să considerăm interacţiunea materiei cu lumina, a electronilor cu fotonii. Să presupunem că am putea diagonaliza hamiltonianul

corespunzător. Atunci am obţine „unităţi" similare cu modurile normale ale solidului, care prin definiţie nu mai interacţionează. Aceste unităţi nu pot, cu certitudine, fi electronii sau fotoni fizici pe care-i întîlnim în jurul nostru. Aceste obiecte interacţionează şi tocmai din cauza acestei interacţii le putem studia. Dar cum am putea încorpora obiecte bine definite, dar care interacţionează într-o descriere hamilto- niană ? După cum am menţionat mai devreme, în reprezentarea în care hamiltonianul este diagonal, obiectele sînt bine definite, dar nu există interacţiuni; în alte reprezentări, obiectele nu sînt bine definite.

Am găsi poate o ieşire dacă am privi mai atent ce anume trebuie într-adevăr să eliminăm şi ce trebuie să păstrăm printr-o transformare adecvată. în capitolul 8 vom vedea că această problemă este strîns legată de distincţia fundamentală între procesele reversibile şi cele ireversibile.

Putem afirma că mecanica cuaiitică este completă?

în lumina discuţiei de mai sus, cred că răspunsul la această întrebare poate fi fără risc „nu". Mecanica cuantică a fost inspirată direct de situaţia din spectroscopia atomică. Frecvenţa de „rotaţie" a unui electron în jurul nucleului este de ordinul a $IO^{'18}$ secunde, iar timpul de viaţă obişnuit de IO^{-9} secunde. Prin urmare, un electron excitat se roteşte de 10 000 000 ori înainte de a cădea pe starea fundamentală. Aşa cum bine au înţeles Bohr şi Heisenberg, mecanica, cuantică a avut succes din cauza acestor circumstanţe norocoase. Astăzi însă nu mai putem fi satisfăcuţi cu aproximaţii care tratează partea neperiodică a evoluţiei în timp ca un mic şi nesemnificativ efect perturbaţional. Aici, din nou, ca şi în problema măsurătorii, sîntem confruntaţi cu conceptul de ireversibilitate. Cu remarcabila sa putere de pătrundere, Einstein a observat (1917) că, în formula utilizată atunci (adică teoria Bohr — Sommerfeld), cuantificarea

era valabilă numai pentru mişcări cvasi-periodice (descrise în mecanica clasică prin sisteme integrabile).. De atunci au fost desigur realizate progrese fundamentale, dar probleme au mai rămas totuşi.

Sîntem confruntaţi chiar cu semnificaţia idealizărilor în fizică. Trebuie să considerăm mecanica cuantică a sistemelor într-un *volum finit* (şi de aceea cu spectru discret de energie) ca formă fundamentală a mecanicii cuantice? Atunci, astfel de probleme ca dezintegrarea, timpii de viaţă etc. ar trebui considerate în legătură cu anumite „aproximaţii" suplimentare, care implică o limită sistemelor infinite pentru a obţine spectrul continuu. Sau, dimpotrivă, trebuie să argumentăm că nimeni nu a văzut vreodată un atom care nu se dezintegrează după ce a fost adus pe un nivel excitat? Atunci, „realitatea" fizică ar corespunde sistemelor cu spectre continue, pe cînd mecanica cuantică standard apare numai ca o idealizare utilă, ca un caz limită, simplificat. Acest punct de vedere priveşte particulele elementare ca expresii ale unor cîmpuri fundamentale (ca de exemplu fotonii în raport cu cîmpul electromagnetic), iar cîmpurile ca fiind în esenţă nelocalizate, deoarece se extind peste regiuni macroscopice ale spaţiului şi timpului.

în fine, este interesant să observăm că mecanica cuantică a introdus caracteristicile statistice în descrierea fundamentală a fizicii. Acest fapt este exprimat clar de relaţiile de incertitudine ale lui Heisenberg. Este important de menţionat că pentru timp şi energie (adică pentru operatorul lui Hamilton) nu există nici o relaţie similară de incertitudine. Ca rezultat al ecuaţiei lui Schrodinger, care leagă evoluţia în timp de H_{op} , o astfel de relaţie de incertitudine poate fi privită ca o complementaritate între *timp* .şi *schimbare,* între a fi şi a deveni. Dar timpul este numai un număr (nu un operator) atît în mecanica cuantică, cît şi în cea clasică.

Vom vedea că există circumstanţe — care 'implică limita spectrului continuu — în care poate fi stabilită o astfel de relaţie de incertitudine suplimentară între operatorul Diouville şi. timp chiar în mecanica clasică. în aceste cazuri timpul

cîştigă o nouă semnificaţie suplimentară, el devine asociat cu un operator. înainte de a aborda din nou această problemă fascinantă, să considerăm partea ,,complementară" a fizicii, fizica *devenirii.*

PARTEA u Ii-a

FIZICA DEVENIRII

CAPITOLUL 4

TERMODINAMICA

Entropia şi principiul de ordine al lui Boltzmann

Capitolele 2 şi 3 ale acestei cărţi au fost dedicate fizicii timpului corespunzător fenomenelor *reversibile,* deoarece atît ecuaţia lui Hamilton, cit şi cea a lui Schrodinger sînt invariante faţă de substituţia *t* —— *t.* Aceste situaţii corespund la ceea ce am numit *fizica existenţei.* Acum ne vom îndrepta atenţia către *fizica devenirii* şi, în special, către procesele ireversibile, descriese de legea a doua a termodinamicii. în acest capitol şi următoarele două vom. adopta un punct de vedere strict fenomenologic. Nu vom investiga legătura posibilă cu dinamica ; vor fi însă schiţate metodele care descriu cu succes un spectru larg de fenomene în care timpul este unidirecţional, de la procese ireversibile simple, cum ar fi conducţia căldurii, la procese complicate ce implică autoorganizarea.

încă de la formularea sa, legea a doua a termodinamicii a înfăţişat rolul unic al proceselor ireversibile. Articolul lui William Thomson (Lord Kelvin) în care a fost prezentată pentru prima dată formularea generală a legii a doua a fost intitulat „Asupra tendinţei universale din natură spre disiparea energiei mecanice" (Thomson, 1852). Şi Clausius a utilizat un limbaj cosmologic Entropia universului tinde către un maxim" (Clausius, 1865). în orice caz, trebuie să recunoaştem că formularea legii a doua ne apare astăzi mai mult ca un program decît ca un enunţ bine definit, deoarece nici Thomson şi nici Clausius" n-au dat nici o soluţie pentru exprimarea variaţiei entropiei în funcţie de mărimi observabile. Această lipsă de claritate în formulare a fost probabil unul din

motivele pentru care aplicarea termodinamicii s-a restrîns rapid la echilibru, starea terminus a evoluţiei termodinamice. De exemplu, lucrarea clasică a lui Gibbs, care a exercitat o influenţă deosebită în istoria termodinamicii, a evitat cu grijă fiecare incursiune în domeniul proceselor de neechilibru (Gibbs, 1875). Alt motiv ar fi putut fi că procesele ireversibile sînt neplăcute în multe cazuri: de exemplu, ele sînt obstacole în calea obţinerii randamentului maxim în maşinile termice. De aceea scopul inginerilor constructori de maşini a fost minimalizarea pierderilor datorate proceselor ireversibile.

O schimbare totală de perspectivă a apărut numai "ecent, iar noi am început să înţelegem rolul *constructiv,* jucat de procesele ireversibile în lumea fizică. Desigur, situaţia care corespunde echilibrului rămîne cea mai simplă. în acest caz entropia depinde de numărul minim de variabile. Să examinăm pe scurt argumentele clasice.

Să considerăm un sistem care schimbă energie, dar nu materie, cu lumea exterioară. Un astfel de sistem este numit închis, spre deosebire de un sistem deschis, care schimbă atît materie, cit şi energie cu lumea exterioară. Să presupunem că acest sistem închis se află în echilibru, în acest caz producerea de entropie se anulează. Pe de altă p^rte, schimbarea entropiei macroscopice este atunci definită prin căldura primită din exterior. Prin definiţie, $d_tS = ^ , d,S = 0,$ (4.1)

unde *T* este o mărime pozitivă, numită *temperatură absolută.*

Să combinăm această relaţie cu legea întîi a termodinamicii, în forma în care ea se aplică pentru un astfel de sistem simplu (pentru detalii vezi Prigogine, 1967),

$$dE = d(? - p\&V, \quad (4.2)$$

unde *E* este energia, *p* presiunea şi *V* volumul. Această formulă exprimă faptul că energia schimbată de sistem cu mediul înconjurător, într-un

interval scurt de timp d/, este datorată căldurii primite de sistem, plus lucrul mecanic efectuat la frontierele lui. Combinînd ecuaţiile (4.1) şi (4.2), obţinem diferenţiala totală a entropiei în variabile *E* şi *V,'*

$$dS = \frac{}{T} + /> - \frac{}{r}. \qquad (4.3)$$

Gibbs a generalizat această formulă astfel îneît să cuprindă şi variaţiile de compoziţie. Să notăm cu n_u n_2, n_3, ...

numărul de moli ai diferitelor componente. Atunci putem scrie

$$ds = \frac{1}{T}dE + (fl\,d7 + ?0\,d'' - ' = \qquad (4.3')$$

$$= \frac{}{T} + \frac{}{T} £_d 7 - E\,dn_Y.$$

Mărimile p sînt prin definiţie *potenţialele chimice,* introduse de Gibbs, iar ecuaţia (4.3') este numită formula lui Gibbs pentru entropie. Potenţialele chimice sînt ele însele funcţii de variabile termodinamice ca temperatura, presiunea, concentraţia etc. Ele pot lua o formă deosebit de simplă în sistemele aşa-numite stări ideale[§§], în care depind logaritmic de fracţiile molare = $n_Y/(Sra_Y)$,

$$b = W,T) + ETlog\ A_Y, \qquad (4.4)$$

unde *R* este constanta gazelor (egală cu constanta lui Boltzmann *k,* înmulţită cu numărul lui Avogadro) şi $£_Y$ *(p,T)* este o funcţie de presiune şi temperatură.

în locul entropiei se introduc adesea alte potenţiale termodinamice ca energia liberă Helmholtz, definită astfel:

$$F = E - TS. \qquad \textbf{(4.5)}$$

Atunci este uşor de arătat că legea creşterii

---

§§ **Exemple de sisteme ideale sînt soluţiile diluate şi gazele perfecte.**

entropiei, valabilă pentru sisteme izolate, este înlocuită cu legea *descreşterii* energiei libere, pentru sisteme menţinute la o temperatură dată.

Structura ecuaţiei (4.5) reflectă competiţia dintre energia *E* şi entropia S. La temperaturi joase, al doilea termen este neglijabil şî valoarea minimă a lui *F* impune structuri ce corespund energiei minime şi, în general, unei entropii mici. La temperaturi crescătoare, sistemul evoluează spre structuri cu entropie din ce în ce mai mare.

Experienţa confirmă aceste consideraţii, deoarece la temperaturi joase găsim starea solidă, caracterizată de o structură ordonată cu entropie mică, pe cînd la temperaturi mai mari găsim starea gazoasă cu, entropie mare. Formarea unor structuri ordonate în fizică este o consecinţă a legilor termodinamicii, aplicate sistemelor închise, aflate la echilibru termic.

în capitolul 1 a fost descrisă interpretarea simplă a entropiei cu ajutorul ionilor complecşi, dată de Boltzmaun. Să aplicăm această formulă la un sistem ale cărui nivele de energie sînt E_t, E_2, E_3. Căutînd numerele de ocupare care conduc la lin număr maxim de microstări (ecuaţia 1.9) pentru valori date ale energiei totale şi numărului de particule, obţinem formula fundamentală a lui Boltzmann pentru probabilitatea P, de ocupare a unui nivel dat de energie, E„

$$p. = e\text{-}E.MT> \qquad (4\ 6)$$

unde *k* este, ca şi în ecuaţia (1.10), constanta lui Boltzmann, T temperatura şi E, energia unui nivel dat. Să presupunem că ne oprim la un sistem simplificat cu numai trei grade de libertate. Formula lui Boltzmann (ecuaţia (4.6)) ne dă probabilitatea de a găsi la echilibru o moleculă în fiecare dintre cele trei stări. La temperaturi foarte joase, T —»■ 0, singura probabilitate semnificativă corespunde celui mai jos nivel de energie şi ajungem la schema din figura 4.1, în care virtual toate moleculele se află în starea de energie cea mai joasă, E_v deoarece

$$e\text{-}E,!kT\ c\text{-}E,lkT\ '\ e\text{-}E,lkT. \qquad (4\ 7)$$

La temperaturi înalte cele trei probabilităţi devin aproximativ egale.

$$e\ \text{-}F.MT \sim e\text{-}E,lkT \sim e\sim F.,/kT \qquad (4\text{-}$$

şi de aceea cele trei stări sînt aproximativ egal populate (vezi fig. 4.2).

Distribuţia de probabilitate a lui Boltzmann (ecuaţia (4.5)) ne furnizează principiul fundamental care guvernează structura stărilor de echilibru. Este potrivit să-l denumim *principiul de ordine al lui Boltzmann.* El are o importanţă uriaşă, deoarece poate descrie o enormă varietate de structuri, ca de exemplu complicaţii, delicaţii şi frumoşii fulgi de zăpadă.

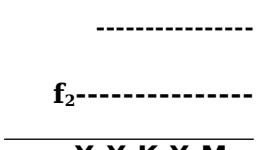


Fig. 4.1. Distribuţia de temperatură joasă: numai nivelul de cea mai joasă energie este

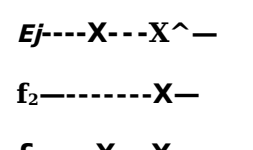


Fig. 4.2. Distribuţia de temperatură înaltă; în afară de starea fundamentală, şi stă-rile excitate sînt

Principiul de ordine al lui Boltzmann explică existenţa structurilor de echilibru. Dar se poate pune întrebarea : sînt acestea singurele tipuri de structuri din jurul nostru ? Chiar şi în fizica clasică există multe fenomene în care neechilibrul poate conduce la ordine. Cînd aplicăm un gradient termic unui amestec de două gaze diferite, observăm o aglomerare a unuia dintre componenţi la peretele cald, pe cînd celălalt component se concentrează la peretele rece. Acest fenomen, observat încă din secolul al XlX-lea, este denumit difuzie termică. în starea staţionară, entropia este în genera) mai mică decît ar fi într-o structură uniformă. Ca urmare neechilibrul poate deveni o sursă de ordine. Această observaţie a iniţiat punctul de vedere care-şi află originea în şcoala din Bruxelles (vezi Pngogine şi Glansdorff, 1971, pentru un studiu istoric).

Rolul proceselor ireversibile devine mult mai important cînd trecem la fenomene biologice sau sociale. Chiar în celulele cele mai simple funcţia metabolică include mii de reacţii chimice cuplate şi, în consecinţă, necesită un mecanism delicat de coordonare şi reglare a acestora. Cu alte cuvinte, avem nevoie de o organizare *funcţională* extrem de complicată. Mai mult, reacţiile metabolice cer catalizatori specifici, enzimele, care sînt molecule mari, care posedă organizare spaţială, iar organismul trebuie să fie capabil să sintetizeze aceste substanţe. Catalizatorul este o substanţă care accelerează o anumită reacţie chimică, dar nu este consumat în reacţie. Fiecare enzimă sau catalizator are o misiune specifică: dacă studiem

maniera în care celula efectuează o succesiune complexă de operaţii, vedem că aceasta este organizată exact ca o linie de asamblare modernă (vezi fig. 4.3.) (vezi Welch, 1977).

Schimbarea chimică globală este fragmentată în etape elementare succesive, fiecare fiind catalizată de o enzimă specifică. Compusul iniţial este marcat Sj pe diagramă; la fiecare membrană o enzimă „conţinută" efectuează o anumită operaţie asupra substanţei şi apoi o transferă spre etapa următoare. O astfel de organizare nu este în mod evident rezultatul unei evoluţii către dezordine moleculară 1 Ordinea biologică este atît constructivă, cît şi

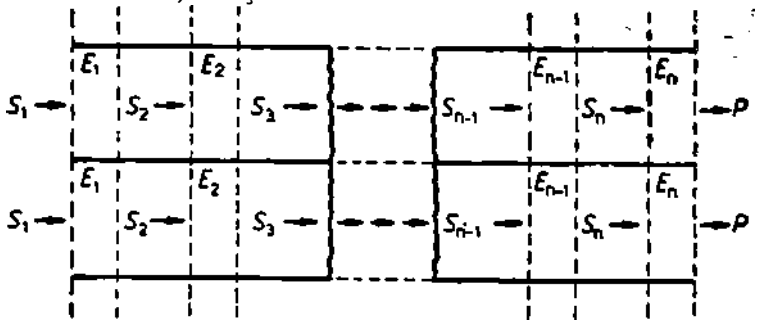


Fig. 4.3. Modelul ,,mozaic" pentru o -reacţie multienzimatică. Substratul S, este schimbat prin modificări succesive in produsul *P* prin acţiunea enzimelor ,.captive".

/funcţională: mai mult, la nivele celulare şi subcelulare ea se manifestă printr-o serie de structuri şi funcţiuni cuplate, de complexitate crescîndă şi cu caracter ierarhic. Această situaţie este opusă conceptului de evoluţie, descris de termodinamica sistemelor izolate, care conduce spre starea cu număr maxim de microstări şi, deci, spre „dezordine". Trebuie oare să conchidem, ca Roger Caillois (1876), că „Darwin şi Clausius nu pot avea ambii dreptate", sau trebuie să introducem, împreună cu Herbert Spencer (1870), un principiu nou al naturii, ca de exemplu „instabilitatea mediului omogen" sau „forţa diferenţiatoare, creatoare de organizare?".

După cum se va vedea în acest capitol, o trăsătură nouă a neechilibrului poate conduce la un

nou tip de structură, structurile *disipative,* care sînt esenţiale în înţelegerea coerenţei şi organizării în lumea ■ neechilibrului în care trăim.

Termodinamica liniară de neechilibru

Pentru a realiza transformarea de la echilibru la neechi- lîbru, trebuie să calculăm explicit producerea de entropie. Nu mai putem fi mulţumiţi cu o simplă inegalitate, deoarece vrem să legăm producerea de entropie cu procese fizice bine definite. O evaluare simplă a producerii de entropie devine posibilă, dacă *presupunem* că entropia înafara

de densitatea de energie şi de concentraţiile locale.) De exemplu, să calculăm entropia produsă de reacţiile chimice în sisteme închise. Fie reacţia

$$A' + I' \rightarrow A + B. \qquad (4.9)$$

Variaţia numărului de moli din componentul X în timpul d/, datorită reacţiei, este egală cu cea a lui *Y* şi opusă variaţiilor lui ,-l şi *B,*

$$dn_v = d«y = —d«j = — dn_B = d'. \qquad (4.10)$$

Chimiştii introduc de obicei în reacţia chimică un număr întreg v_Y (pozitiv sau negativ) numit coeficient stoichiometric alchimice. Putem componentului y,scrie atunci, prin definiţie . £ **zi 1)** este gradul de avansare a reacţiei (4-

Viteza reacţiei este

$$v = \frac{d?}{dt}$$

Luînd în **această expresie ca şi formula** consideraţie Gibbs (4.3'), obţinem

$$dS = ^- + ^-, \qquad (4.13)$$

unde *A* este *afinitatea* reacţiilor chimice (introdusă pentru prima dată de Teophile De Donder, 1936) care este legată de potenţialele chimice p.; prin relaţia

$$A = — Sv_Y p_Y. \qquad (4.14)$$

Primul termen dir.i ecuaţia (4.13) corespunde unui flux de entropie (vezi ecuaţia (4.1)), iar âl doilea termen unei producţii de entropie,

$$d;S = Ay > 0. \qquad (4.15)$$

Utilizînd definiţia (4.12) aflăm că producerea de entropie în unitatea de timp ia forma remarcabilă

$$= \qquad (4.16)$$
$$\mathbf{dl}\ \boldsymbol{T}$$

Aceasta este o formă biliniară de viteza *v* a procesului ireversibil (în speţă reacţia chimică) şi de forţă corespunzătoare (aici *A !T).* Acest tip de calcul poate fi generalizat : pornind de la formula lui Gibbs (4.3'), se obţine

$$= \qquad (4.17)$$

unde *Jj* reprezintă vitezele diferitelor procese ireversibile care au loc (reacţii chimice, transmisia căldurii, difuzia etc.) şi *Xj* — forţele generalizate corespunzătoare (afinităţi, gra- dienţi de temperatură şi de potenţiale chimice etc.). Aceasta este formula fundamentală a termodinamicii macroscopice a proceselor ireversibile.

Trebuie arătat că deducerea ecuaţiei explicite (4.17) pentru producerea de entropie a necesitat presupuneri suplimentare. Validitatea formulei lui Gibbs (4.3') poate fi stabilită numai într-o vecinătate a echilibrului. Această vecinătate defineşte regiunea echilibrului „local".

Ta echilibru termodinamic,

$$J. = o, X, = 0, \qquad (4.18)$$

pentru *toate* procesele ireversibile, simultan. De aceea este foarte natural să presupunem că există relaţii liniare, omogene între curgere şi forţe, cel puţin pentru condiţiile apropiate de echilibru. O astfel de schemă include în mod automat legi empirice ca legea lui Fourier, care spune că fluxul de căldură este proporţional cu gradientul de temperatură şi legea lui Fick pentru difuzie, după care curgerea de difuzie este proporţională cu gradientul de concentraţie. Astfel obţinem o termodinamică liniară a proceselor ireversibile, caracterizată de relaţiile

$$J,=\hat{}L_vX_y. \qquad (4.19)$$
$$i$$

Termodinamica liniară a proceselor ireversibile

este dominată de două rezultate importante. Primul este exprimat de relaţiile de reciprocitate ale lui Onsager (1931), care stabilesc că

La **4..** **(4.20)**

Cînd fluxul *Jj* corespunzător procesului ireversibil *i* este influenţat de forţa *X,* a procesului ireversibil *j,* atunci fluxul *Jj* este de asemenea influenţat de forţa X, prin *acelaşi* coeficient Z,$_{7}$.

Importanţa relaţiilor lui Onsager rezidă în generalitatea lor. Fie au fost supuse la multe teste experimentale.

Valabilitatea acestor relaţii a arătat pentru priina dată că termodinamica de neechilibru, ca şi cea de echilibru, conduce la *rezultate generale, independente de orice model molecular.* Descoperirea relaţiilor de reciprocitate poate fi considerată piatră de hotar în istoria termodinamicii.

Conductibilitatea termică în cristale permite o aplicare simplă a teoremei lui Onsager. Conform cu relaţiile de reciprocitate, tensorul conductibilităţii termice trebuie să fie simetric, indiferent de simetria cristalului. Această proprietate remarcabilă a fost de fapt stabilită experimental de Woldemaz Voigt în secolul al XlX-lea şi corespunde unui caz particular al relaţiilor lui Onsager.

Demonstraţia relaţiilor lui Onsager este dată în manuale (vezi Prigogine, 1967). Pentru noi este important faptul că ele corespund unei proprietăţi generale, independentă de orice mode! molecular. Această trăsătură le transformă intr-un rezultat termodinamic.

Alt exemplu de aplicare a teoremei lui Onsager este un sistem compus din două vase ce comunică printr-un capilar sau o membrană. Se menţine o diferenţă de temperatură între cele două vase. Sistemul are două forţe, X_k şi X_m, corespunzătoare diferenţei de temperatură şi de potenţial chimic între cele două vase, şi două fluxuri corespunzătoare, J_k şi J_m. El va ajunge într-o stare în care transportul de materie se anulează, pe cînd transportul de energie între vasele ce se află la temperaturi diferite continuă ; aceasta reprezintă o *stare staţionară de neechilibru.* Nu trebuie să apară nici o confuzie între astfel de stări şi stările de echilibru caracterizate de o producţie nulă de entropie.

Conform cu ecuaţia (4.17) producţia de entropie este dată de

$$\hat{-} = JA + J_{„,}X_m \qquad (4.2$$

şi legile fenomenologice liniare (vezi ecuaţia (4.19))

$$J_k = L_{11}X_k + L_{12}X_m, \qquad (4.2$$
$$J_m = L_{21}X_k + L_{22}X_m$$

Pentru o stare staţionară fluxul de materie se

$$_m = L_{21}X_k + L_{22}X_m = 0.$$

anulează'

Coeficienţii L_{lv} L_{12}, L_{21}, L_{22} sînt mărimi măsurabile şi putem de aceea verifica următoarea egalitate: (4.12

(4.24)

Acest exemplu poate fi utilizat pentru a ilustra a doua proprietate importantă a sistemelor de neechilibru : teorema producerii minime de entropie (Prigogine, 1945; vezi de asemenea Glansdorff şi Prigogine, 1971). Este uşor de văzut că ecuaţia (4.23) împreună cu (4.24) sînt echivalente cu condiţia ca producţia de entropie (ecuaţia (4.21)) să. fie minimă pentru un X_k constant. Ecuaţiile (4.21), (4.22) şi (4.24) dau

$$\hat{\imath}\, r\frown) = \{L\frown Xk + Ă22X\shortparallel,) = jm \quad (4_25)$$

De aceea anularea fluxului de masă (ecuaţia (4.23)) este echivalentă cu condiţia de extrem.

$$\frac{\partial}{\hat{c}X_m}\left(\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t}\right) = 0$$

Teorema *producţiei* minime de entropie exprimă un fel de proprietate „inerţială" a sistemelor de neechilibru. Cînd condiţiile la limită date nu permit sistemului să ajungă la echilibru termodinamic (adică atunci cînd producţia de entropie este nulă), sistemul sc stabilizează în stana de „disipare minimă".

Cînd a fost formulată această teoremă era evident că ea este valabilă numai în vecinătatea echilibrului şi mulţi ani s-au făcut eforturi mari pentru a o extinde la sisteme depărtate de echilibru. A fost o mare surpriză cînd s-a arătat că în sistemele depărtate de echilibru comportarea termodinamică poate fi destul de diferită — de fapt chiar *direct opusă* — celei prezise de teorema producţiei minime de entropie.

Este remarcabil că această comportare neaşteptată a fost deja observată în situaţii comune, studiate de termodinamica clasică. Primul

exemplu analizat din acest punct de vedere se numeşte *instabilitatea Benard* (pentru o discuţie detaliată a acestei instabilităţi hidrodinamice şi a altora,, vezi Chandrasekhar, 1961).

Să considerăm un strat orizontal de fluid între două plane paralele, infinite, într-un cîmp gravitaţional constant; să considerăm de asemenea că menţinem limita inferioară la temperatura $T\backslash$ şi limita superioară la temperatura T_2, CU $T_t > T_2$. Pentru o valoare suficient de mare a gradientului „advers" $(T, — T_2)I(T\backslash + T_2)$ starea de echilibru devine instabilă şi începe convecţia. Producţia de entropie *creşte,* deoarece convecţia este un mecanism nou pentru transportul de căldură (vezi fig. 4.4). Mai mult»

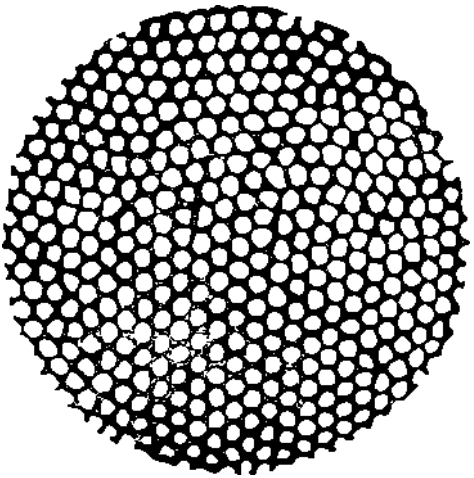


Fig. 4.4. Mo:lel spaţial al cd'ib.lor de convecţi • vâzut de sus intr-un lichid încălzit de jos.

mişcările curenţilor ce apar după ce s-a stabilit convecţia sînt mai înalt organizate decît mişcările microscopice în starea de repaus. De fapt, un număr mare de molecule trebuie să se mişte într-o manieră coerentă, pe distahţe observabile, un timp suficient de lung, pentru ca un model al curgerii să fie recognoscibil.

Avem astfel un bun exemplu pentru faptul că neechi- librul poate fi o sursă de ordine. După cum vom vedea mai jos, în acest capitol, în secţiunea

intitulată „Aplicaţii ale reacţiilor chimice”, această afirmaţie este va labilă nu numai pentru sisteme hidrodinamice, dar şi pentru sisteme chimice, dacă sînt satisfăcute anumite condiţii bine definite, impuse legilor cinetice.

Este interesant de observat că principiul de ordine al lui Boltzmann ar atribui o probabilitate aproape nulă existenţei convecţiei lui Benard. Cînd apar stări coerente noi, departe de echilibru, aplicarea teoriei probabilităţii, aşa cum este implicată ea în numărarea microstărilor, îşi pierde valabilitatea. Pentru convecţia Benard ne putem imagina că există totdeauna curenţi de convecţie ce apar ca fluctuaţii de la starea medie, dar sub o anumită valoare critică a gradientnlui de temperatură aceste fluctuaţii sînt amortizate şi dispar. Deasupra acestei valori critice anumite fluctuaţii sînt însă amplificate şi dau naştere unui curent macroscopic. Apare o nouă ordine moleculară care corespunde esenţialmente unei fluctuaţii gigantice, stabilizată prin schimbul de energie cu lumea exterioară. Aceasta este ordinea caracterizată de existenţa aşa-ziselor „structuri disipative”.

înaintea continuării discuţiei despre posibilitatea structurilor disipative, o trecere în revistă a unor aspecte ale teoriei stabilităţii termodinamice ne va furniza informaţii interesante despre condiţiile lor de apariţie.

Teoria stabilităţii termodinamice

Stările corespunzătoare echilibrului termodinamic sau stările staţionare corespunzătoare unui minim al producţiei de entropie în termodinamica liniară de neechilibru sînt stabile în mod automat. Conceptul de funcţii Liapunov a fost introdus în capitolul 1. Producţia de entropie în domeniul termodinamicii liniare, de neechilibru este tocmai o astfel de funcţie : dacă un

sistem este perturbat, producţia de entropie creşte, dar sistemul reacţionează revenind în starea în care producţia sa de entropie este minimă. Pentru discutarea sistemelor depărtate de echilibru este util să introducem încă o funcţie Liapunov. După cum ştim, stările de echilibru în sisteme izolate sînt stabile cînd corespund unui maxim de producţie de entropie. Dacă perturbăm un sistem care se află aproape de valoarea de echilibru S_e, obţinem

$$S = S_e + 8S + 1\ 8^2S. \qquad (4.27)$$

Deoarece funcţia S este maximă la S_c, termenul de ordinul unu se anulează şi de aceea stabilitatea este determinată de semnul termenului de ordinul 2, 8^2S.

Termodinamica elementară ne permite să calculăm explicit această expresie importantă. Considerăm mai întîi perturbaţia unei singure variabile independente, energia E în ecuaţia (4.3'). Atunci avem

$$3S = -*^{£}$$
$$T$$

Şi

$$3^{***}\ ^{\dagger\dagger\dagger}S = \mathrm{ML}\ (3E)2 = _L/_{8E}|2 = _\ Cv^{\wedge}—\sim < \mathrm{O},$$
$$(4.28)\ 2E^* /\ \ \ \

$T\hat{}S = (8T)^S + \hat{}(M; + E1V\ 8iV;8A7j<0.$ (4.30)

Aici p este densitatea, $v = 1/p$ este volumul specific (indicele *Nj* înseamnă că este menţinută constantă compoziţia cînd variază *Nj), X* este compresibilitatea izotermă, *Nj* fracţia molară a componentului *j* şi derivata acesteia,

(431)

Condiţiile fundamentale de stabilitate ale termodinamicii clasice sînt

$C_{„} > 0$ (stabilitate termică), (4-32)

$X > 0$ (stabilitate mecanică), (4.33)

Eu,,- *SNjSNj'* > 0 (stabilitate faţă de difuzie). (4.34)

Fiecare dintre aceste condiţii are un sens fizic simplu. De exemplu, dacă condiţia (4.32) ar fi violată, o mică fluctuaţie a temperaturii ar fi amplificată prin ecuaţia Fourier, în loc să fie amortizată.

Cînd aceste condiţii sînt satisfăcute, 8^2S este o mărime negativ definită. Mai mult, se poate arăta că derivata în raport cu timpul a lui 8-S este legată de producţia de entropie, *P,* prin relaţia ,

In care *P* este definită astfel:

$$P=-\hat{}^{S}->0. \qquad (4.36)$$
di

Date fiind ecuaţiile (4.30) şi (4.35), 8^2S este o funcţie Liapunov, existenţa ei asigurînd amortizarea tuturor fluctuaţiilor. Pentru acest motiv qste suficientă descrierea macroscopică a sistemelor mari aflate în apropierea echilibrului. Fluctuaţiile joacă numai un rol subordonat: pentru sisteme mari, ele apar ca o corecţie neglijabilă a legilor.

Poate această stabilitate fi extrapolată pentru, sisteme mai depărtate de echilibru ? Joacă 8^2S rolul unei funcţii Liapunov atunci cînd considerăm deviaţii mai mari de la echilibru, rămînînd totuşi în

cadrul descrierii macrosco- pice ? Pentru a răspunde la aceste întrebări calculăm per- turbaţia 8^2S pentru un sistem în *stare de ncechilibru.* Inegalitatea (4.30) rămîne valabilă în domeniul descrierii macroscopice. în orice caz derivata lui 8^2S în raport cu timpul nu mai este legată de producerea de entropie totală, ca în ecuaţia (4.35), ci de producerea de entropie provenind din perturbaţie. Cu alte cuvinte, aşa cum a arătat Glans- dorff şi eu (1971), se obţine

$$-\frac{1}{2}\frac{d}{dt}8^2S = \sum_p 8J_p 8X_p. \qquad (4.37)$$

Termenul din dreapta poate fi numit producerea de entropie în exces. Ar trebui subliniat din nou că $8J_p$ şi $8X_P$ sînt abaterile de la J_p şi X_p în stare staţionară, a cărei stabilitate o testăm prin perturbare. Contrar cu ce se întîmplă pentru sisteme la echilibru sau aproape de echilibru, partea dreaptă a ecuaţiei (4.37), care corespunde excesului de producerea de entropie, nu are un semn bine definit. Dacă pentru toate momentele t mai mari decît un moment dat Z_o, care poate fi momentul începerii perturbaţiei, avem

$$\sum_p 8Jp3X_p > 0, \qquad (4.38)$$

atunci 8^2S este o funcţie Liapunov şi stabilitatea este asigurată. Observaţi că, în domeniul liniar, excesul de producţie de entropie ar avea acelaşi semn ca şi producţia de entropie însăşi şi am obţine acelaşi rezultat cu cel ţobinut prin teorema producţiei minime de entropie. Situaţia se schimbă în domeniul depărtat de echilibru. Acolo forma cineticii chimice joacă un rol esenţial.

Exemple de efect al cineticii chimice vor fi prezentate în secţiunea următoare. Pentru anumite tipuri de cinetică chimică sistemul poate deveni instabil. Aceasta arată că există o diferenţă esenţială între legile pentru sisteme la echilibru şi cele pentru sisteme depărtate de echilibru. Legile echilibrului sînt *universale*. Dar departe de echilibru comportarea poate deveni *specifică.*

Aceasta este o circumstanţă binevenită, deoarece ne permite să introducem în comportarea sistemelor fizice o distincţie care ar fi de neînţeles într-o lume a echilibrului.

Să considerăm o reacţie chimică de tipul

M)-UXJ->{Fj, (4.39)

în care *{A}* este o mulţime de produşi iniţiali, {A'} o mulţime de intermediari, iar {F} o mulţime de produşi finali. Ecuaţiile reacţiilor chimice sînt în general neliniare. De aceea vom obţine multe soluţii pentru concentraţia intermediarilor (vezi fig. 4.5). Dintre aceste soluţii *una* corespunde echilibrului termodinamic şi poate fi continuată în domeniul de neechilibru ; ea va fi numită *ramificaţie termodinamică.* Trăsătura nouă, importantă este că această ramificaţie termodinamică poate deveni instabilă la o anumită distanţă critică de echilibru.

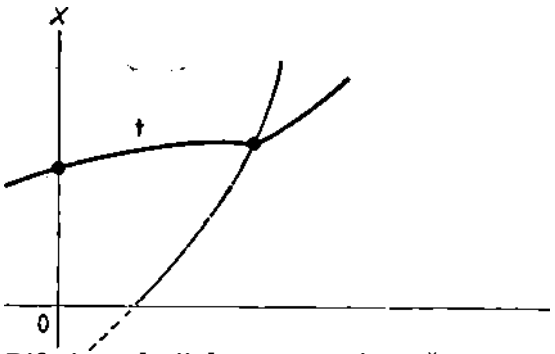


Fig. 4.5. Diferite soluţii de stare staţionară corespunzătoare reacţiei (4.39) : ,,0" corespunde echilibrului termodinamic; *„t"* reprezintă „ramura termodinamică".

Aplicaţie la reacţii chimice

Să aplicăm formalismul precedent la reacţiile chimice Condiţia (4.38) pentru existenţa unei funcţii Liapunov devine atunci

$$\sum_p 3v_p\, 8J_p > 0, \qquad (4.40)$$

unde 8t'p reprezintă perturbaţia vitezelor reacţiei chimice, iar 8/1 $_p$ perturbaţia afinităţilor chimice, definită prin ecuaţia (4.14). Fie reacţia chimică

$$X + Y — C + D. \quad (4.41)$$

Deoarece sîntem interesaţi în principal de situaţii depărtate de echilibru, neglijăm reacţiile inverse şi scriem

$$v = XY, \quad (4.42)$$

pentru viteza de reacţie[###]. Conform cu ecuaţiile (4.4) şi (4.14) afinitatea pentru un sistem ideal este o funcţie logaritmică de concentraţie. De aceea

$$-4=\log\hat{}-. \quad (4.43)$$

O fluctuaţie a concentraţiei X în jurul unei valori staţionare dă naştere unui exces de producţie de entropie,

$$8v\bullet\ 3.4 = (F\,8X)\bullet \quad = L\,(8X)'->0. \quad (4.44)$$

De aceea o astfel de fluctuaţie • nu poate viola condiţia de stabilitate (4.40).

Să considerăm (în locul reacţiei (4.41)) reacţia autoca- talitică

$$X + Y\ 2X. \quad (4.45)$$

Vom presupune că viteza de reacţie este dată de ecuaţia (4.42), dar afinitatea devine

$$= {}^{lo}g\text{-“- } =l°gy \bullet \quad (4\text{-}46)$$

Acum avem o contribuţie „periculoasă” la excesul de producţie de entropie,

$$= (Y8X)\,(-\,j = -\,(8X)^2 < 0. \quad (4.47)$$

Seninul negativ nu înseamnă că starea staţionară perturbată va deveni în mod necesar instabilă, dar ea poate deveni (semnul pozitiv este o condiţie

---

Pentru simplitate presupunem că toate constantele cinetice şi de echilibru ca şi *RT* sint egale cu unitatea; <le asemenea vom utiliza *X* pentru concentraţia lui X, C'$_x$ etc.

suficientă, dar nu necesară de stabilitate). Faptul că instabilitatea ramificaţiei termodinamice implică în mod necesar reacţiile catalitice este în orice caz un rezultat general.

Ne amintim imediat că majoritatea reacţiilor biologice depind de mecanismele de feedback. Vom vedea în capitolul 5 că, de exemplu, molecula bogată în energie de adeno- zin trifosfat (ATP), necesară pentru metabolismul sistemelor vii, este produsă printr-o succesiune de reacţii din ciclul glicolitic care implică ATP încă de la început. Pentru a produce ATP avem nevoie de ATP. Alt exemplu este producerea de celule: este nevoie de o celulă pentru a produce o altă celulă.

Astfel, devine foarte tentant să legăm structura, care este aşa de evidentă în sistemele biologice, de distrugerea stabilităţii ramificaţiei termodinamice. Structura şi funcţia devin strîns legate.

Pentru a înţelege mai clar acest punct important să eonsiderăm cîteva scheme simple de reacţii catalitice. De exemplu

$$A + X \qquad 2X,$$

$$X \qquad + \qquad Y\text{—->}2Y,$$

(4.48)

$$Y \qquad E.$$

Valorile produşilor iniţiali *A* şi finali *E* sînt menţinute constante în timp, astfel îneît rămîn numai două variabile independente *X* şi Y. Pentru simplificare, neglijăm reacţiile inverse. Aceasta este o schemă de reacţii autoca- talitice ; creşterea concentraţiei lui *X* depinde de concentraţia lui *X.* La fel stau lucrurile cu *Y.*

Acest model a fost utilizat mult în modelarea ecologică, *X* reprezentînd, de exemplu, un ierbivor ce utilizează hrana *A,* iar *Y* un carnivor ce se dezvoltă pe seama ierbi- vorelor. Acest model este asociat în literatură cu numele lui Lotka şi Volterra (vezi May, **1974).**

Să scriem legile cinetice corespunzătoare:

$$\dot{X} = k_1 A X - k_2 XY, \tag{4.4}$$

$$\dot{Y} = k_2 XY - k_3 Y. \tag{4.5}$$

Ele admit o singură soluţie de stare staţionară, diferită de zero,

$$X_0 = \frac{k_3}{k_2}, \quad Y_0 = \frac{k_1}{k_2} A \tag{4.5}$$

Vom folosi o analiză a modurilor normale pentru a studia stabilitatea acestei stări staţionare, care corespunde în acest caz stării termodinamice. Scriem deci

$$X(t) = X_0 + xe^{\omega t}, \quad Y(t) = Y_0 + ye^{\omega t} \tag{4.5}$$

cu

$$\left| \frac{x}{X_0} \right| \gg 1, \quad \left| \frac{y}{Y_0} \right| \gg 1 \tag{4.53}$$

şi introducem ecuaţia (4.52) în ecuaţiile cinetice (4.49) şi (4.50), neglijînd termenii de ordin superior în *x* şi *y.* Atunci obţinem ecuaţia de dispersie pentru w (care exprimă faptul că determinantul pentru ecuaţii omogene liniare se anulează). Deoarece' avem două componente *X* şi Y

$$\omega^2 + k_2 k_3 A = 0. \tag{4-}$$

ecuaţiile de dispersie sînt de ordinul II. Forma lor explicită este

Evident, stabilitatea este legată de semnul părţilor reale ale rădăcinilor ecuaţiilor de dispersie. Dacă pentru o astfel de soluţie, co,„ a ecuaţiei de dispersie

$$\text{re } \omega < 0, \tag{4.5}$$

starea iniţială este stabilă. în cazul Lotka—Volterra partea reală se anulează şi obţinem

$$\text{re } \omega_n = 0, \text{ im } \omega_n \tag{4.56}$$

Aceasta înseamnă că avem o aşa-numită stabilitate marginală. Sistemul se roteşte în jurul stării staţionare, (ecuaţia (4.51)). Frecvenţa de rotaţie (ecuaţia 4.56)) corespunde limitei micilor perturbaţii. Frecvenţa oscilaţiilor depinde

de amplitudine şi există un număr infinit de orbite periodice în jurul stării staţionare (vezi fig. 4.6).

Să considerăm alt exemplu care a fost utilizat intens în ultima vreme din cauza proprietăţilor sale remarcabile de a permite modelarea unui domeniu larg de comportări macroscopice. Se numeşte *brusselator* şi corespunde următoarei scheme de reacţie (pentru detalii vezi Nicolis şi Prigogine, 1977) :

$$A \rightarrow X, \qquad \text{(a)}$$

$$2X + Y \rightarrow 3X, \qquad \text{(b)}$$

$$B + X \rightarrow Y + D, \qquad \text{(c)}$$

$$X \rightarrow E. \qquad \text{(d)} \qquad (4.57$$

Produşii iniţiali şi finali *(A, B, C, D* şi *E)* rămîn constanţi, iar cei doi intermediari *(-X şi Y)* pot avea

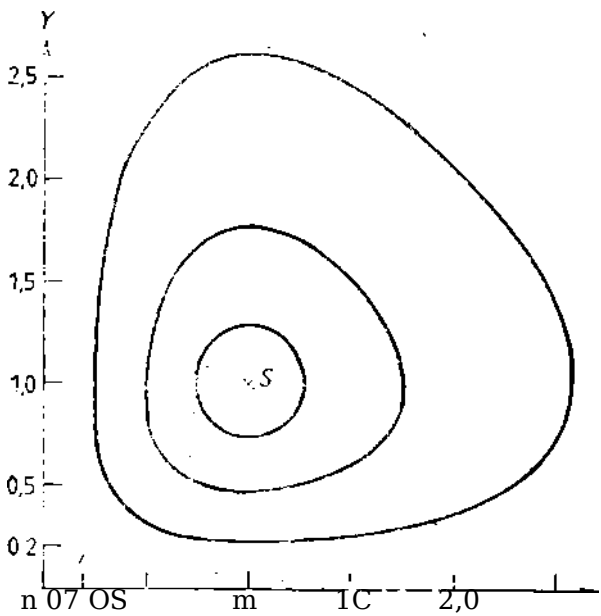


Fig. 4.6. Soluţii periodice ale modelului Lotka-Volterra, obţinut pentru diferite valori ale

con-
în timp. Punînd constantele cinetice obţinem sistemul de ecuatii

$$= X + X^2Y - BX - X, \qquad (4.58)$$

$$— = BX - X^2Y, \; dt \qquad (4.59)$$

staţionară

$$X_o = A, \; Y_o = — . \qquad (4.60)$$
$$A$$

centraţii
variabile egale
cu unitatea,

dA

d/

Aplicînd analiza modurilor normale ca în exemplul Lotka —Volţerra obţinem ecuaţia

care admite

starea

$$co^2 + (A^2 - B + l)co\ 4- .4^2 = 0, \qquad (4.61)$$

care trebuie comparată cu ecuaţia (4.54).

Rezultă imediat că partea reală a uneia dintre rădăcini devine pozitivă cînd v

$$B > 1 + A^2. \qquad (4.62)$$

De aceea, contrar cu ceea ce -se întîmplă cu ecuaţia Lotka —Volţerra, această schemă prezintă o instabilitate reală.

Calculele numerice ca şi prelucrarea analitică pentru valorile lui *B,* mai mari decît valoarea critiçă, conduc la comportarea indicată în figura 4.7. Întîlnim acum *un ciclu limită;* adică orice punct iniţial în spaţiul *XY* se apropie în timp de aceeaşi traiectorie periodică. Este important să semnalăm caracterul foarte neaşteptat al acestui rezultat. Frecvenţa de oscilaţie devine acum o funcţie bine definită de starea fizico-chimică a sistemului, pe cînd în cazul Lotka—Volţerra frecvenţa este esenţialmente arbitrară (deoarece depinde de amplitudine).

Astăzi se cunosc multe exemple de sisteme oscilante, mai ales în sisteme biologice; ele sînt caracterizate de **o** frecvenţă de oscilaţie bine definită pentru o stare dată. Aceasta arată că sistemele oscilante depăşesc stabilitatea ramificaţiei termodinamice. Oscilaţiile chimice de acest tip sînt fenomene *supracritice.* Mecanismul molecular sugerează întrebări fascinante la care este greu de răspuns şi la care vom reveni în capitolul 6.

Ciclul limită nu este singurul tip posibil de comportare supracritică. Să considerăm schimbul de materie între

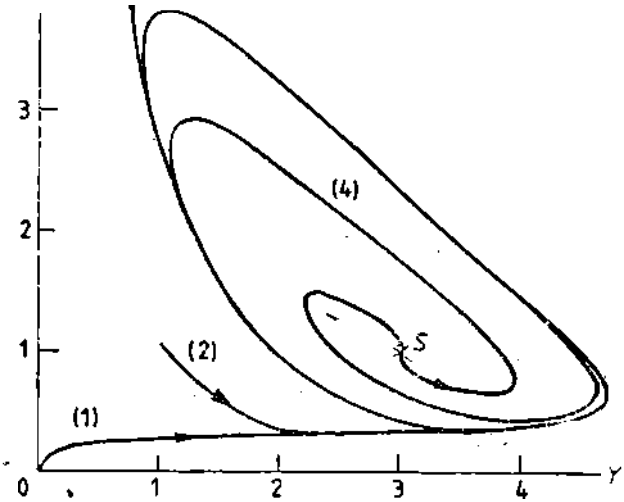


Fig. 4.7. Comportarea ciclului limită al brusselatorului. Pentru diferite condiţii iniţiale se obţine o aceeaşi traiectorie periodică. Litera S desemnează starea

două cutii (numite cutia 1 şi cutia 2). în locul ecuaţiilor (4.58) şi (4.59) se obţine ecuaţiile

$$-Ş- = A + Xţ\ Y, - BX_r - X, + D_x\ (X_2 - XJ,\ \text{d£}$$

$$= \text{BA}\backslash - XI\ \text{Y}, + D_y\ (\text{Y}_2 - \text{Yj}),\ \text{d/}$$

$$= A + XI\ Y_2 - BX_2 - X_2 + D_x\ (X, - X_2),\ di$$

$$= BX_2 - XI\ Y_2 + Dy\ (\text{Y}, - \text{Y}_2). \qquad (4.63)$$

(1/

Primele două ecuaţii sînt pentru cutia 1, iar ultimele două pentru cutia 2. Calculele numerice arată că în condiţii convenabile, dincolo de valoarea critică, starea termodinamică corespunzătoare concentraţiilor identice ale lui X şi Y, date de (vezi ecuaţia (4.60))

$$X_{i=} A,\ \text{Y}, = \quad , (» = 1,2), \qquad (4.64)$$

$$A$$

devine instabilă. U11 exemplu de astfel de comportare, înregistrată de calculator, este ilustrat în figura 4.8.

Avem de a face cu o structură disipativă cu *distrugerea simetriei.* Dacă o stare staţionară $X_1 > X_2$ este posibilă, cea simetrică, corespunzînd lui $X_2 > X_{lt}$ este de asemenea posibilă. Nici una dintre ecuaţiile macroscopice^nu indică ce stare va rezulta.

Este important de notat că micile fluctuaţii nu mai pot inversa configuraţiile. O dată stabilite, sistemele cu distrugerea simetriei sînt stabile. Teoria matematică a acestor fenomene remarcabile va fi studiată în capitolul în încheierea acestui capitol trebuie să subliniem *trei aspecte* legate întotdeauna de. structurile disipative : *funcţia,*

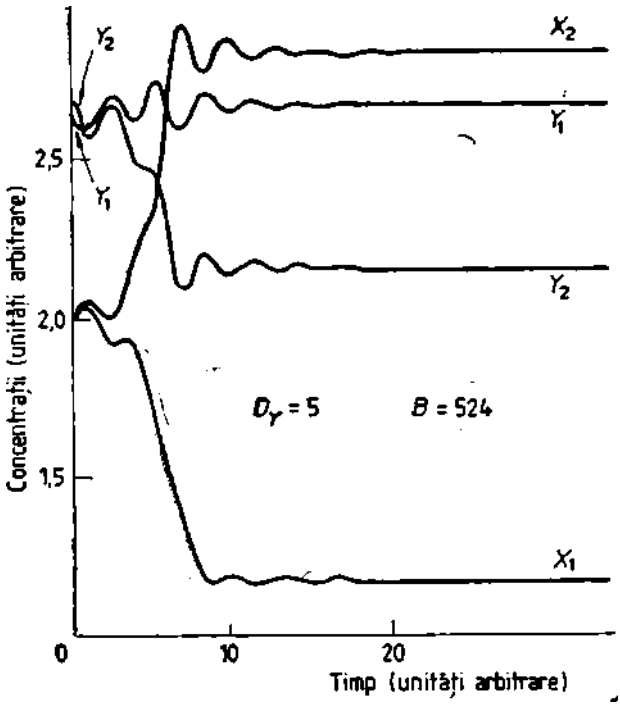
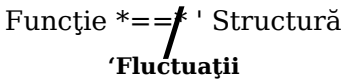


Fig. 4.8. O perturbaţie Y în cutia 2 (Y_2), în jurul stării omogene, măreşte viteza de producere a lui A'în cutia 2 (X_2), datorită etapei autocatalitice. Acest efect se dezvoltă la atingerea unei stări noi, care corespunde distrugerii simetriei spaţiale.

exprimată de ecuaţiile chimice; *structura spaţiului-timp-* care rezultă din instabilităţi, şi *fluctuaţiile,* care declan, şează instabilităţile. Interacţiunea dintre aceste trei aspecte,



conduce la cele mai neaşteptate fenomene, inclusiv *ordine prin fluctuaţii,* care vor fi analizate în următoarele două capitole.

CAPITOLUL 5

ALTOORGANIZAREA

Stabilitatea, bifurcaţia şi catastrofele

’Aşa cum s-a indicat în capitolul precedent, descrierea termodinamică îmbracă forme care depind de depărtarea de echilibru. Este deosebit de important pentru noi faptul că, departe de echilibru, sistemele chimice ce implică mecanisme catalitice pot conduce la structuri disipative. Se va arăta că aceste structuri sînt foarte sensibile la caracteristici globale ca dimensiunea şi forma sistemului, condiţiile la limită impuse pe suprafaţa sa etc. Toate aceste caracteristici influenţează decisiv tipul de instabilităţi care conduc la structuri disipative. în unele cazuri influenţa condiţiilor externe poate fi chiar mai puternică; de exemplu, fluctuaţiile macroscopice pot conduce la noi tipuri de instabilităţi.

De aceea, departe de echilibru există o relaţie neaşteptată între cinetica chimică "şi *structura spaţio-temporală* a sistemelor reactante. Este adevărat că interacţiunile care determină valorile constantelor cinetice importante şi ale coeficienţilor de transport derivă din forţele de distanţă scurtă (cum ar fi forţele de valenţă, legăturile de hidrogen şi forţele Van der Waals). Soluţiile ecuaţiilor corespunzătoare depind însă, *in plus,* şi de caracteristici globale. Această dependenţă (care, pe ramificaţia termodinamică, în apropiere de echilibru, este mai curînd banală) devine decisivă în sisteme chimice care operează în condiţii depărtate de echilibru. De exemplu, existenţa structurilor disipative cere în general ca dimensiunea sistemului să depăşească o valoare critică; aceasta din urmă este o funcţie complexă de parametrii ce descriu procesele de

reacţie-difuzie. De aceea putem afirma că instabilităţile chimice implică o *ordine la distanţă,* prin intermediul căreia sistemul acţionează ca *un tot.*

Această comportare globală modifică profund însăşi semnificaţia spaţiului şi timpului. Cea mai mare parte **a** geometriei şi a fizicii este bazată pe un concept si$_m$p]$_u$ **de** spaţiu şi timp asociat în general cu Euclid şi Galilei. în această viziune, ţimpul este omogen, „translaţiile" în timp pot să nu aibă nici un efect asupra evenimentelor fizice. Similar, spaţiul este omogen şi izotrop ; translaţiile şi rotaţiile nu pot modifica descrierea lumii fizice. Este remarcabil că această concepţie simplă despre spaţiu şi timp poate fi desfiinţată de existenţa structurilor disipa- **tive. O** dată ce apare **o** structură disipativă, omogenitatea timpului şi a spaţiului poate fi distrusă. Ne apropiem atunci de imaginea „biologică" a lui Aristotel despre, soaţiu- -timp, descrisă pe scurt în prefaţă.

Formularea matematică a acestor probleme în cazul în care se consideră difuzia, necesită studiul ecuaţiilor diferenţiale cu derivate parţiale. Evoluţia componentei X/ este atunci dată de ecuaţii de forma

$$_ \qquad \textit{ct} \qquad X_2, \ldots) + \qquad (5.1)$$

în care prima contribuţie este datorată reacţiilor chimice, avînd de obicei o formă polinomială simplă (ca în capitolul 4, în secţiunea despre reacţiile chimice), iar al doilea termen exprimă difuzia de-a lungul coordonatei *r.* Pentru simplitatea notaţiei, folosim o singură coordonată r, deşi în general, difuzia are loc în spaţiul geometric tridimensional. La aceste ecuaţii trebuie adăugate condiţiile la limită (în general se dau fie concentraţiile, fie fluxurile prin frontierele sistemului).

Fenomenele care pot fi descrise de acest tip de ecuaţife de reacţie-difuzie sînt de o varietate extraordinară şi de aceea este interesant să considerăm drept „soluţie fundamentală" pe cea care corespunde ramificaţiei termodinamice. Se pot

atunci obţine alte soluţii prin instabilităţi succesive, care apar atunci cînd abaterea de 'a echilibru creşte: Astfel de instabilităţi pot fi studiate cu ajutorul *teoriei bifur- • caţiilor* (vezi Nicolis şi Prigogine, 1977). în principiu, **o** bifurcaţie este pur şi simplu apariţia unei noi soluţii a ecuaţiilor pentru o anumită valoare critică. Să presupunem, de exemplu, că ne ocupăm de o reacţie chimică care corespunde ecuaţiei de viteză (vezi McNeil şi Walls, 1974),

$$= aX(X - R). \qquad (5.2)$$

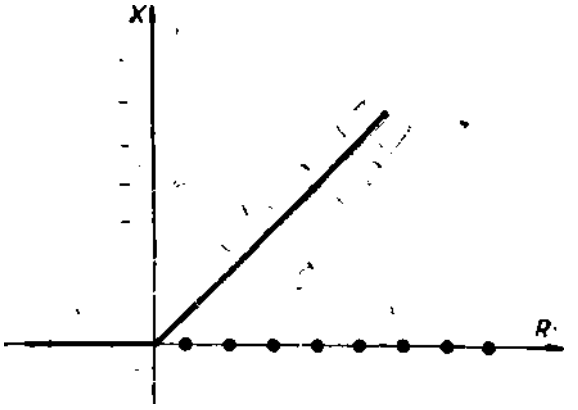


Fig 5.1. Diagrama bifurcaţiei pentru ecuaţia (5.2). Linia plină şi punctele prezinţi) ramurile stabilă şi respectiv instabilă.

Evident, pentru $R < O$ singura soluţie independentă de timp este $X = 0$. în punctul $R = 0$, avem o bifurcaţie a unei noi soluţii, $X = R$ (vezi fig. 5.1) ; se poate verific* prin metoda stabilităţii liniare (expusă în capitolul 4, în secţiunea asupra aplicării la reacţii chimice) că soluţia $X = 0$ detune atunci instabilă, pe cînd soluţia $X = R$ devine stabilă. în general, se obţin bifurcaţii succesive cînd mărim valoarea parametrului caracteristic p (ca B în schema brusselator). Figura 5.2 arată o singură soluţie pentru valoarea p_y, dar soluţii multiple pentru valoarea p_2.

Este interesant faptul că, într-un anume sens, bifur- caţia introduce *istoria* în fizică şi chimie, un element ce

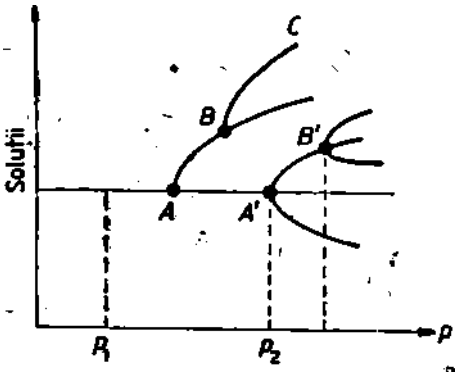


Fig. 5.2. Bifurcaţii succesive : *A* şi *A'* reprezintă puncte de bifurcaţie primare din ramura termodi- namică ; B şi B'

reprezintă puncte de bifurcaţie secundare. părea rezervat pentru ştiinţele- care studiază fenomene biologice şi culturale. Să presupunem că observaţia ne dezvăluie că sistemul a cărui bifurcaţie este prezentă în figura 5.2 se află în starea *C,* dată fiind creşterea valorii lui *p.* Interpretarea stării *C* implică cunoaşterea istoriei sistemului, care a trebuit să treacă prin punctele de bifurcaţie *A* şi *B.*

Fiecare descriere a unui sistem ce are bifurcaţii va implica atît elemente deterministe, cit şţi probabilistice.- După cum vom vedea îh detaliu în capitolul 6, între două bifurcaţii sistemul se sttpune; unor legi deterministe, ca de exemplu legile cineticii chimice, dar în vecinătatea punctelor de bifurcaţie fluctuaţiile joacă un rol esenţial şi determină „ramura" pe care o va urma sistemul. Teoria matematică a bifurcaţiilor este foarte complexă. Ea piesupune adesea dezvoltări destul de dificile, deşi există cazuri în care se pot găsi soluţii exacte. O situaţie foarte simplă de acest ţip a fost .trataţă. de teoria catastrofelor a lui Rene Thom (1975) care poate fi aplicată dacă se neglijează difuzia în ecuaţia; ;(5vl) »şi.,qînd astfel de ecuaţii derivă dintr-un potenţial. Aceasta înseamnă că ecuaţiile pot lua forma următoare :

(5-3)

iu care *V* este un fel de „fuilcţîe potenţial". Acesta este un caz mai degrabă excepţional, »îrt'Câie 'âe[1]''poate între-- prirde o clasificare a soluţiilor'h<itiaţiei(5.3)·căutînd punctele îti care există modificări 'âle" ţioprietăţilor de stabilitate în stările, staţionare. A.cdst£â' sînt' ţAmctele pe care Thcm le-a numit „ansamblu * de "catastrofe".

Alt tip de sisteme, care admit o teorie exactă a. bifurcaţiilor, va fi studiat în paragraful intitulat., „Un model rezolvabil pentru bifurcaţii",'mai departe în acest capitol.

. în fine, un concept general, care joacă un rol important în 1eoria autoorganizării, este acela de *stabilitate structurală.* El poate fi ilustrat printr-o formă simplificată a ecuaţiilor Lotka^Volterra.'care

corespund competiţiei pra- dă-iăpitor,!

$$\frac{dx}{dt} = by, \quad \frac{dy}{dt} = \check{A}bx. \text{ V } \blacksquare \qquad (5.4)$$

în spaţiul fazelor *(x, y),* originea este înconjurată de 6 mulţime infinită de traiectorii închise (fig. 5.3). Să com-

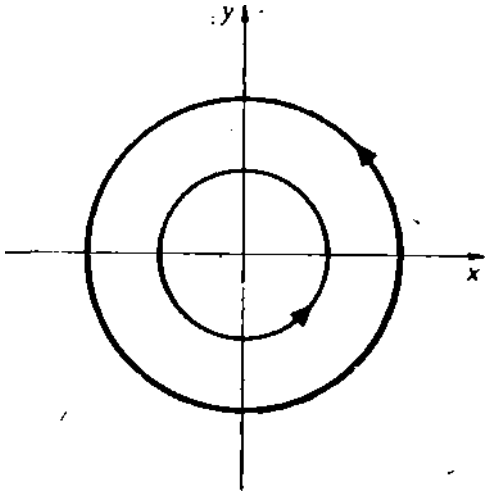


Fig. 5.3. Traiectoriile pentru ecuaţiile

parăm soluţiile ecuaţiilor (5.4) cu cele ale următoarelor ecuaţii:

$$\frac{dx}{dt} = by + ax, \quad \frac{dy}{dt} = -bx + ay. \tag{5.5}$$

în cazul din urmă, chiar şi pentru cea mai mică valoare a parametrului a ($a < 0$), punctul $x = 0$, $y = 0$ este a- simptotic stabil, fiind punctul final către care converg toate traiectoriile din spaţiul fazelor, aşa cum se vede din figura 5.4. Prin definiţie, ecuaţiile (5.4) sînt numite „structural instabile" faţă de acele „fluctuaţii" care modifică uşor mecanismul interacţiunii dintre x şi y şi intro-

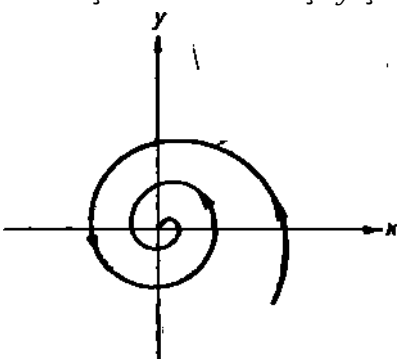


Fig. 5.4. Traiectoriile pentru ecuaţiile (5.5).

duc termeni, oricît de mici, de tipul prezentat în ecuaţiile (5.5).

Exemplul ce urmează poate părea artificial în oarecare măsură, dar să considerăm o schemă chimică care descrie un proces de polimerizare, în care polimerii sînt construiţi din moleculele *A* şi *B,* pompate în sistem. Să presupunem că polimerul are *ABABAB...* următoarea configuraţie moleculară :

Să presupunem că reacţiile care produc acest polimer sînt auto catalitice. Dacă apare o eroare şi se formează un polimer modificat > de tipul.

ABAABBABA ...

acesta se va putea multiplica în sistem ca rezultat al mecanismului autocatalitic modificat. Manfred Eigen a prezentat mcdele interesante cu astfel de particularităţi şi a arătat că în cazuri idealizate sistemul va evolua spre o stabilitate optimă faţă de existenţa erorilor în replicarea polimerilor (vezi

Nucîeotide Proteine

Eigen şi Winklcr, 1975). Modelul său este bazat pe ideea „catalizei încrucişate". Nucleo- tidele produc proteine care, la rîndullor produc nucleotîde : Rezultă o reţea ciclică de reacţii numită *hiperciclu.* Cînd aceste reţele concurează între ele, apare posibilitatea de a evolua prin- mutaţie şi replicare spre o complexitate încă şi mat mare. într-o lucrare recentă Manfred Eigen şi Peter Schuster (1978) aii' prezentat un model pentru un „lfiperciclu. realist", legat de organizarea moleculară a unei replicări primitive şi de' aparatul de traducere.

Conceptul de stabilitate structurală pare să exprime în modul cel mai compact *ideea de inovaţie,* apariţia unui nou mecanism şi unei noi specii iniţial absente. Cîteva exemple simple sînt prezentate mai departe în acest capitol în paragraful despre ecologie.

Bifurcaţiile: modelul hrusselator

Modelul brusselator a fost introdus în capitolul 4. El este interesant deoarece prezintă o varietate de soluţii (cicluri limită, stări staţionare neuniforme, unde chimice)

care sînt tocmai de tipul observat în sisteme obişnuite care se află la o depărtare suficientă de echilibru. Cînd se ţine seama şi de difuzie, ecuaţia de reacţie-difuzie pentru brusselator ia forma următoare (vezi ecuaţiile (4.58) şi (4.59), iar pentru detalii Nicolis şi Prigogine, 1977) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= A + X^2 Y - BX - X + D_X \frac{\partial^2 X}{\partial r'^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= BX - X^2 Y + D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{aligned} \qquad (5.6)$$

Să presupunem că impunem valoarea concentraţiilor la frontieră. Atunci căutăm soluţii de forma (vezi ecuaţia (4.60))

$$X = A + X_0(t)\sin\frac{\pi r}{L}, \qquad (5.7)$$

unde n este un întreg, iar X_o şi Y_o rămîn dependente de timp. Aceste soluţii satisfac condiţiile la limită $X = A$ şi $Y = B/A$ pentru $r = 0$ şi $r = L$. Putem apoi aplica analiza, de stabilitate liniară, pentru a obţine o ecuaţie de dispersie, care leagă co de dependenţa spaţială, dată de întregul n în eduaţiile (5*7).

Rezultatele sînt după cum urmează. Instabilitatea poate apărea în diferite moduri. Cele două ecuaţii de dis- persiş pot avea două rădăcini care sînt complex-conjugate şi într-un punct anumit partea reală a acestor rădăcini se anulează. Aceasta este situaţia care conduce la un ciclu limită, care a fost studiat în capifolul 4 şi care în literatură este adesea numit *bifurcaţie Hopf* (Hopf, 1942).. O a doua posibilitate este să obţinem două rădăcini reale dintre care una devine pozitivă într-un punct critic. A- ceasta este situaţia întîlnită la stările staţionare, spaţial neuniforme. Situaţia poate fi denumită *bifurcaţie Turing,* deoarece Alan Turing (1952) a fost primul care a observat posibilitatea existenţei finei astfel de bifurcaţii în cinetica chimică, în articolul său clasic asupra morfogenezei.

Varietatea de fenomene este chiar mai mare, deoarece ciclul limită poate fi, de asemenea, dependent de spaţiu şi poate astfel conduce la unde chimice. Figura 5-5 prezintă o stare staţionară, chimică, neuniformă, care co-

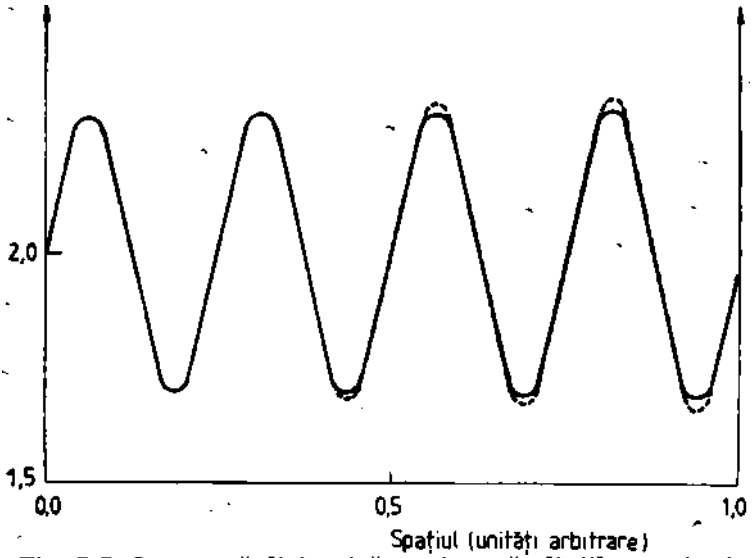


Fig. 5.5. Structură disipativă staţionară : liniile continui reprezintă rezultate obţinute prin calcul; liniile întrerupte reprezintă rezultate obţinute pri-n simulare pe calculator cu parametrii D_x = 1,6 X IO^{-3}; D_y = 8 X IO^{-3}; A = 2 ; B = 4,17.

respunde unei bifurcaţii Turing, iar figura 5.6 prezintă o simulare a unei unde chimice. Realizarea unuia sau ăltuia dintre aceste fenomene coerente depinde de valoarea coeficienţilor de difuzie D sau, mai curînd, de raportul D/L^2. Cînd acest parametru tinde spre zero, obţinem un ciclu limită, „ceasul chimic[17]", iar stările staţionare neomogene pot apărea numai cînd D/L^2 este suficient de mare.

Dacă se ia în consideraţie faptul că substanţele iniţiale A şi B (vezi ecuaţia (4.57)) trebuie să difuzeze prin sistem, din schema reacţiilor pot rezulta structuri localizate.

Varietatea structurilor disipative creşte puternic atunci cînd se consideră sisteme bi-sau tridimensionale. De exemplu, -poate apărea polaritate într-un sistem care înainte fusese uniform. Figurile 5.7 şi 5.8 arată prima bifurcaţie într-un sistem circular, bidimensional, care diferă prin valorile constantelor de difuzie. în figura 5.7 concentraţia rămîne izotropă pe direcţie radială, pe

cînd în-figura 5.8

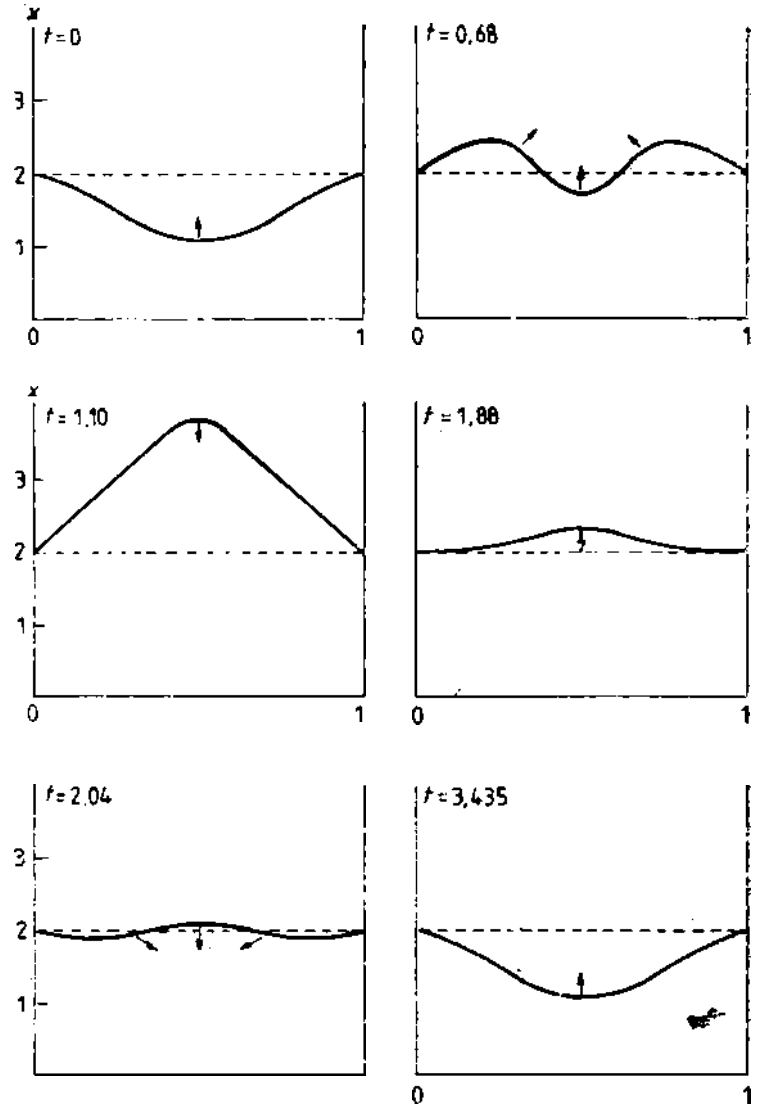


Fig. 5.6. Undă chimică simulată pe calculator cu parametrii $D = 8$ X X 10~^{3}; D = 4 X 10"^{3}; A = 2; B = 5,45.

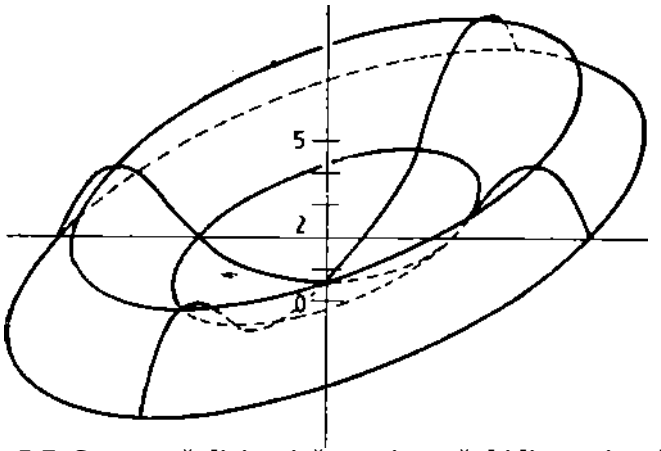


Fig. 5.7. Structură disipativă, staţionară, bidimensională, cu simetrie cilindrică, obţinută prin simulare pe calculator cu parametrii D_x — 1,6 X 10"'; D_y = 5 X 10⁻ⱼ; A =2; B = 4,6; raza cercului R = 0,2.

se poate observa apariţia unui acces privilegiat. Acest caz este interesant pentru aplicarea la morfologie în care una dintre primele etape corespunde apariţiei unui gradient într-un sistem care a fost iniţial într-o stare de simetrie sferică.

Şi bifurcaţiile succesive prezintă interes, după cum se vede în figura-5.9. înaintea lui B_o avem ramura termodinamică, iar în B_o începe comportarea de ciclu limită- Ramura termodinamică rămîne instabilă, dar se bifurcă în două noi soluţii în punctul B_x; aceste solu/ii zînt, de asemenea, instabile, dar devin stabile în punctele B'_a, B^*_b. Aceste două noi soluţii corespund undelor chimice.

Un tip de undă admite un plan de simetrie (fig. 5.10), pe cînd celălalt corespunde undelor rotative (fig. 5.11). Este remarcabil că acest tip de situaţie a fost efectiv observat experimental în reacţii chimice (vezi paragraful intitulat „Structuri

coerente în chimie şi biologie”, mai departe în acest capitol).

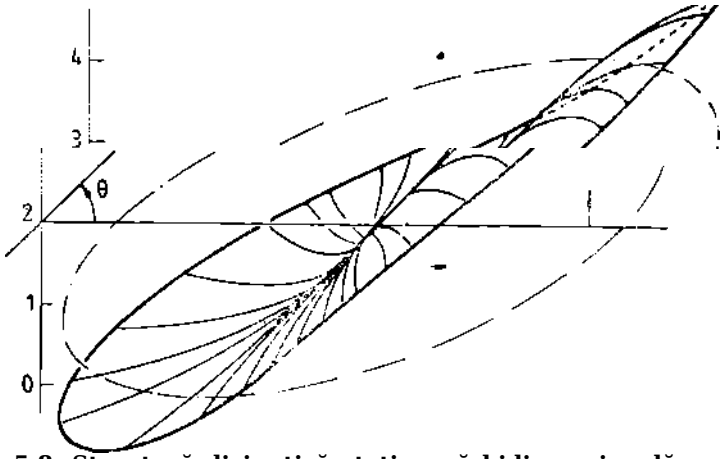


Fig. 5.8. Structură disipntivă staţionară bidimensională cu sime trie polară, obţinută prin simulare pe calculator cu parametrii D_x = 3,25 X cO^{-3}; D_y = 1,6 x IO^2; A = 2; B = 4,6; R = 0,1.

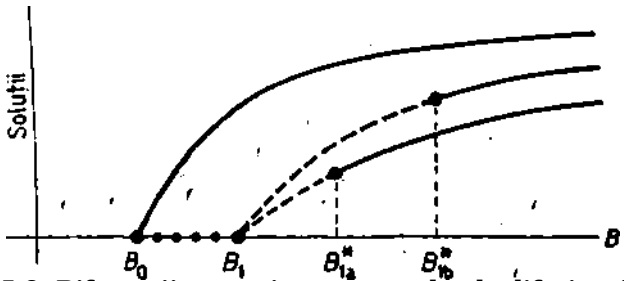
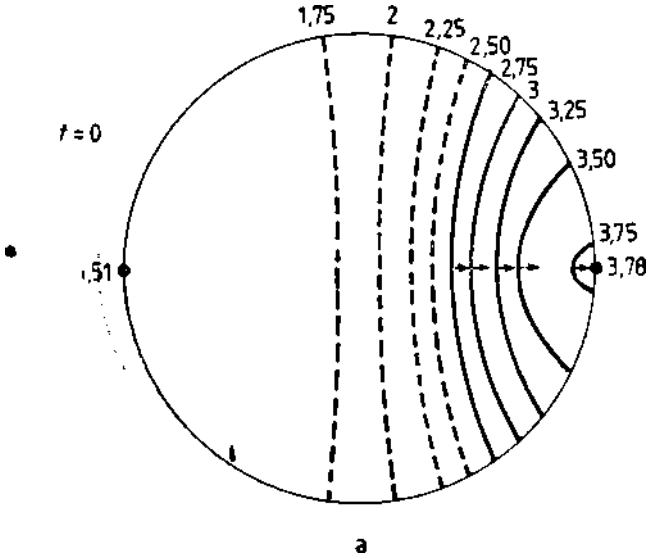
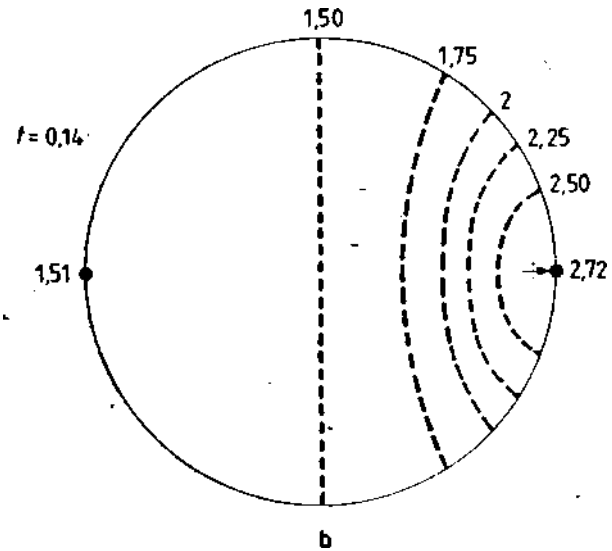


Fig. 5,9. Bifurcaţii succesive care conduc la diferite tipuri de comportare ondulatorie.

Fig. 5.10. Curbe de egală concentraţie pentru X în modelul trimolecular într-un cerc cu rază R = 0,5861 supus corrtliţiilor la limită de Jlux nul. Liniile pline şi întrerupte se referă la concentraţii mai mari şi respectiv





ai mici decît valorile din starea staţionară (instabilă) : $_0$ = 2; Ji = 2; Dj = 8 x 10"'; D_2 = 4 x 10-'; *B* = 5,4 ; Diagramele de concentraţie prezentate în părţile a şi b se referă la diferitele etape ale soluţiei periodice.

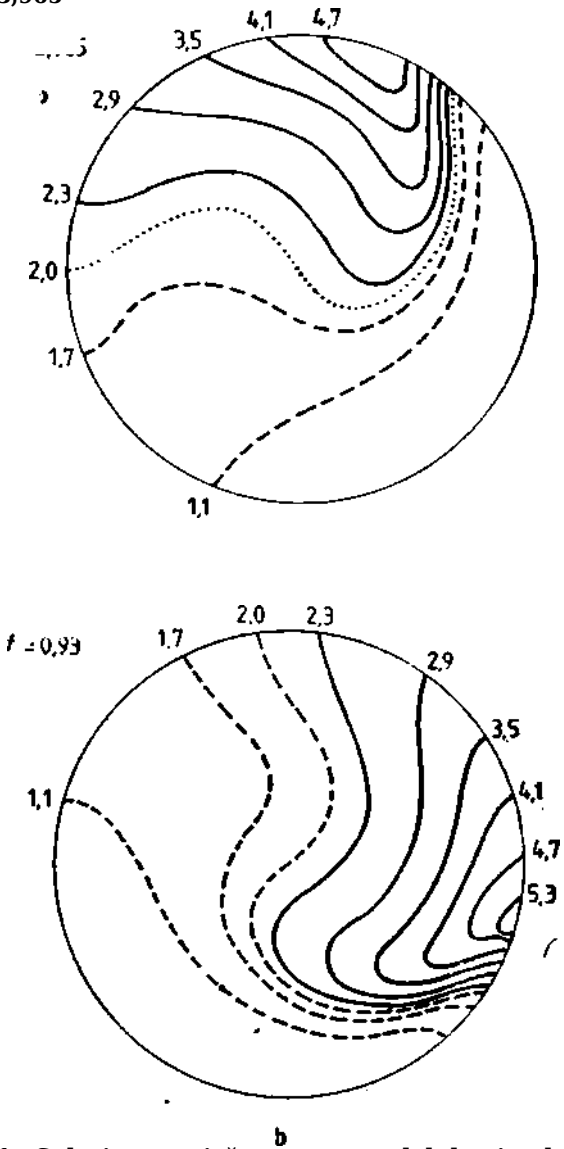


Fig. 5.11. Soluţie rotativă pentru modelul trimolecular în aceleaşi condiţii ca cele din figura' 5.10 dar pentru o valoare supracritică a parametrului de bifurcare, $B = = 5,8$.

Un model rezolvabil de bifurcaţie

Existenţa soluţiilor stabile, neuniforme, după o bifurcaţie este un fenomen atît de neaşteptat, încît merită să examinăm formarea lor într-un model rezolvabil, exact {vezi Lefever, Herschkowitz — Kaufman şi Turner, 1977). Să considerăm un sistem

$$\frac{\partial X}{\partial t} = v(X, Y) + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial z^2},$$

$$= -v(X, Y) + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2}.$$

chimic, descris de următoarea schemă de reacţie Putem de exemplu considera

$$v(X, Y) = X^*Y - BX, \qquad (5.9)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t}$$

care este o formă simplificată a brusselatorului, pentru care reacţia $A \rightarrow X$ din ecuaţia (4.57) a fost exclusă. O astfel de descriere apare în teoria structurilor disipative pentru reacţii care implică enzime fixate ^>e membrane, în care prezenţa componentului X este asigurată de difuzie şi nu de „sursa" A.

Să folosim de asemenea condiţiile la limită fixe,

$$X(°) = X(Z) = I, \qquad (510)$$

$$Y(O) = Y(Z) = \quad .$$

Trăsătura specifică, simplificatoare a acestei scheme este existenţa unei „cantităti ce se conservă", după cum»se poate vedea prin adunarea celor două ecuaţii ale reacţiei (5.8). După eliminarea uneia dintre cele două variabile şi integrare obţinein ecuaţia valabilă pentru starea staţionară,

(5.11)

în care K este o constantă de integrare şi

$$w = x — £; \qquad \textbf{(5.12)}$$

<h(w) este un polinom în w, a cărui formă exactă

nu ne interesează acum. Să observăm doar că C>(w) = 0 pentru ■*un* = 0. Este foarte interesant să comparăm această formulă cu hamiltonianul exprimat de ecuaţia (2.1) sau (2.2) care se scrie în acest caz sub forma

= (5.13)

Se poate observa că pentru a transforma hamiltonianul (ecuaţia (5.13)) în ecuaţia (5.11) trebuie să înlocuim coordonata *q* prin concentraţie şi timpul prin coordonata *r.* Observaţi de asemenea că ® = 0 efete frontiera sistemului. Fie sistemele reprezentate în figurile 5.12 şi 5.13. în situaţia din figura 5.12, în care <t(w) are un maxim pentru -*w* = 0, numai ramura termodinamică poate fi stabilă. Să presupunem că pornim la *w* = 0 şi ne deplasăm spre dreapta, O(w) devine negativă, ceea ce, conform cu ecuaţia (5.11), înseamnă că gradientul $(dz»/dr)^2$ va creşte uniform pe măsură ce distanţa de la frontieră creşte. De aceea vom putea satisface a doua condiţie la limită. Situaţia se modifică complet dacă considerăm cazul în care O(ze') are un minim pentru *w = 0.* Atunci, dacă ne deplasăm .spre dreapta, ajungem la punctul de intersecţie cu orizontala *K.* în acest punct, gradientul *dw/dr* se anulează şi putem atunci ajunge la cea de a

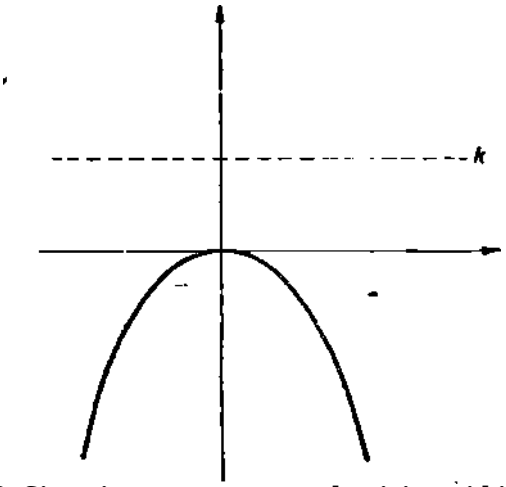


Fig. 5.12. Situaţie ce nu corespunde nici unei bifurcaţii.

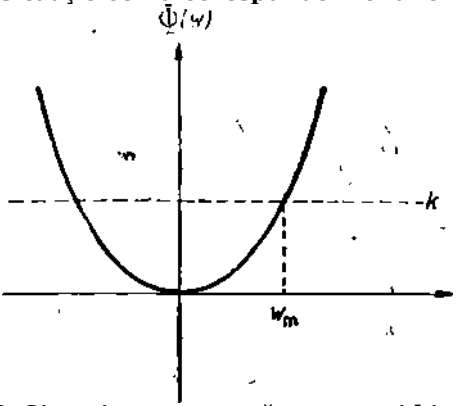


Fig. 5.13. Situaţie corespunzătoare unei bi- furcaţii.

doua frontieră revenind la originea $w = 0$. Obţinem astfel **o** soluţie cu bifurcaţie, cu un singur extrem.

Se pot construi în acelaşi mod, desigur, şi alte soluţii mai complicate. Aceasta ne furnizează, cred, cea mai simplă construcţie efectivă a unei soluţii cu bifurcaţie într-un sistem cu reacţie-difuzie. Eîte interesant că periodicitatea temporală a problemei pendulului clasic conduce la periodicitatea spaţială a soluţiilor cu bifurcaţie.

O altă analogie fascinantă între soluţiile sistemelor neliniare periodice în timp şi soluţiile

independente de timp, care au neuniformitate spaţială, se poate găsi alegînd ca parametru de bifurcaţie o lungime caracteristică, *L,* a spaţiului de reacţie. Rezultă că, dacă *L* este suficient <Le mică, numai starea spaţial omogenă va exista şi va fi stabilă pentru condiţii la limită naturale. La valori mai mari decît o valoare critică, $L_c i$, poate apărea însă un gradient stabil, monoton, de tipul celui arătat în figura 5.8; acesta se va păstra pînă ce se atinge o a doua valoare critică L'_A pentru care comportarea menţionată dispare (Babloyantz şi Hiernaux, 1975). Existenţa acestei lungimi *finite* $L_{:l}$ pentru autoorganizare spaţială trebuie comparată cu apariţia unei frecvenţe *finite* ce însoţeşte bifurcaţia unei soluţii periodice temporal ca un ciclu limită (vezi modelul rezolvabil tocmai discutat).

Dacă *L* creşte în continuare, la o anumită valoare $L_{:i}$,*(L.* > L_{cl}, dar posibil < vom obţine un al doilea model care dă un profil de concentraţie nemonoton. Creşterea în continuare a lui *L* va dezvălui tipare de concentraţie şi mai complexe. Stabilitatea lor relativă va depinde de apariţia de bifurcaţii secundare ori de ordin superior.

Faptul că morfologia şi creşterea sînt legate în acest tablou este o reminiscenţă a unor aspecte ale morfogenezei din dezvoltarea embrionară timpurie. De'exemplu, în etapele timpurii de dezvoltare larvară ale fluturelui *Drosophila* ambele „discuri ale insectei adulte" cresc şi se subdivid în compartimente separate de frontiere destul de bine definite. Această problemă a fost recent analizată de Stuart Kauffman şi colaboratorii săi (1978), în contextul unor bifurcaţii repetate la lungimi succesiv crescătoare, aşa cum s-a discutat mai sus.

Existenţa unui al doilea parametru de bifurcaţie, *L,* în plus faţă de parametrul cinetic *p* (fig. 5.2) sau B(fig. 5.9), prezent în majoritatea sistemelor, permite o clasificare sistematică, chiar dacă numai preliminară, a structurilor disipative, spaţial neuniforme. în diagrame de tipul celei din figura 5.14, în care structura bifurcaţiei este dată prin intermediul unui singur parametru, sînt reprezen-

tate numai ramurile primare de bifurcaţie. în vecinătatea punctelor de bifurcaţie comportarea acestora este cunoscută. în particular, prima ramură este stabilă (dacă este supracritică, adică dacă se produce pentru/» > p_c|), pe cînd celelalte ramuri sînt instabile. Ramuri de bifurcaţie de ordin superior nu sînt prezentate, deoarece ele apar în mod tipic la distanţă finită de punctele de bifurcaţie.

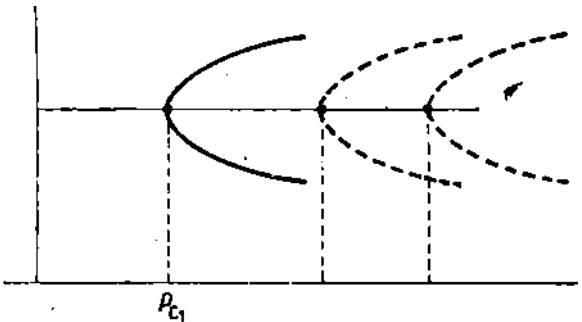


Fig. 5.14. Bifurcaţii primare succesive din ramura termodinamică : linia plină indică ramura stabilă ; liniile întrerupte indică ramura instabilă.

Situaţia se modifică dacă bifurcaţia este urmată în spaţiul mixt al lui *p* şi *L.* Pentru anumite combinaţii ale lui *p* si *L* poate apărea *bifurcaţia degenerată* la o valoare proprie dublă a operatorului liniarizat ; în acest caz ramurile bifurcate fuzionează. Dimpotrivă, dacă *p* şi *L* se abat puţin de la această stare de degenerare, ramurile bifurcaţiei se,scindează şi pot da naştere la bifurcaţii secundare şi de ordin superior (Erneux şi Hiernaux, 1978; Golubitsky şi Schaeffer, 1979). De fapt, toate aceste posibilităţi pot fi clasificate *complet,* atîta vreme cît ne aflăm în apropierea unei bifurcaţii degenerate. Situaţia începe să semene cu teoria catastrofei, chiar dacă în general nu avem de a. face cu sisteme care derivă dintr-un potenţial.

Structuri coerente în chimie şi în biologie

în 1958 Belousov a comunicat existenţa unei reacţii chimice oscilante,-Corespunzătoare oxidării acidului citric de către bromatul de potasiu şi catalizată de cuplul ionic ceric-ceros. Jabotinski a continuat acest studiu (vezi Noyes şi Field, 1974, şi Nicolis şi Prigogine, ^p77). De obicei reacţia Belousov-Jabotinski implică un amestec de reacţie la aproximativ 25 °C, constînd din bromat de potasiu, acid malonic sau bromomalonic şi sulfat ceric sau un compus echivalent, dizolvat în acid citric. Această reacţie a fost studiată de mulţi cercetători, atît experimentatori, cît şi- teoreticieni. în studiile experimentale joacă acelaşi rol cu cel jucat de brusselator în studiile teoretice. în funcţie de circumstanţe s-âu observat fenomene foarte diverse; de exemplu, oscilaţii cu perioade de ordinul unui minut în amestecuri omogene sau activitate ondulatorie. Elucidarea mecanismului acestei reacţii este în mare măsură atribuită lui Richard Noyes şi colaboratorilor săi (Noyes şi Field, 1974ţ. Fie

$$X = [HBrC_2],$$
$$Y = [Br^-], \qquad (5.14)$$
$$Z = 2\,[Ce^{4+}],$$

concentraţiile celor trei substanţe cheie. Mai mult, notăm

$$A = B = [BrO^-], \qquad (5.15)$$

P, Q = concentraţia produşilor reziduali.

Mecanismul Noyes poate fi atunci exprimat prin următoarele etape :

$$A + \mathrm{Y} \; X,$$

$$x + \mathrm{y} \; —p,$$

$$B + X \xrightarrow{k_{3,4}} 2X + Z \qquad (5.16$$

$$2X \xrightarrow{k_5} Q,$$

$$Z \xrightarrow{k_6} fY.$$

Acesta este denumit adesea *orcgonator.* Este importantă existenţa unui mecanism catalitic încrucişat, prin care *Y* produce *X, X* produce *Z* şi *Z,* la rîndul său, 'produce *Y,* ca şi brusselatorul.

Au fost investigate multe alte reacţii oscilante de acelaşi tip. Un exemplu mai vechi este descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen de' către acidul iodhidric şi cuplul de oxidafe a iodului (vezi Brav, 1921 şi Sharma şi Noyes, 1976). Mai recent, Thomas Briggs şi Warren Rau- scher (1973) au comunicat oscilaţii într-o reacţie care implică apă oxigenată, acid malonic, iodat de potasiu, sulfat manganos şi acid percloric, care poate fi privit ca un „amestec" de reactivi Belousov-Jabotinski şi "Brav. Această reacţie a fost ^studiată sistematic de Adolf Pacault şi colaboratorii săi, în condiţii de sistem deschis (Pacault, Kepper şi Hanusse, 1975). în fine, Endre Kciros (1978) s-a referit la o întreagă familie de compuşi aromatici simpli (fenol, anilină şi derivaţii lor), care, reacţionînd cu bromat acid, pot genera oscilaţii fără acţiunea catalitică a unor ioni metalici ca ioni de ceriu sau mangan. După cum.se ştie, aceşti ioni metalici joacă un rol important în reacţia Belousov-Jabotinski. Deşi în chimia anorganică reacţiile oscilante sînt rare, ele pot fi observate la toate nivelurile organizării biologice, de la nivelul molecular la cel supra- celular.

Printre cele mai importante oscilaţii biologice se remarcă c61e legate de activitatea enziinatică în metabolism, a căror perioadă este de ordinul unui minut şi cele legate de epigeneză, a căror perioadă este de aproximativ o oră. Ciclul glicolitic, care este

un fenomen de cea mai mare importanţă în energetica celulei vii (Goldbeter şi Caplan, 1976), reprezintă exemplul cel mai bine înţeles de oscilaţie metabolică. El constă din degradarea unei molecule de glucoză şi producerea a două molecule de ATP (adenozin trifosfat) prin intermediul unei succesiuni liniare de reacţii catalizate de enzime. Efectele cooperative implicate în activitatea enzimatică- sînt cele care conduc la efectele catalitice responsabile pentru oscilaţii. Este remarcabil că oscilaţiile concentraţiilor ale tuturor metaboliţilor lanţului se observă numai pentru anumite debite de injectare a substratului glicolitic. Chiar mai remarcabil este că toţi intermediarii glicolitici oscilează cu aceeaşi perioadă, dar cu faze diferite. Enzimele din reacţie joacă, într-o oarecare măsură, acelaşi rol cu al unei prisme nicol din experimentele de optică. Ele conduc la o deplasare a fazelor în cadrul oscilaţiei chimice. Aspectul oscilator al reacţiei chimice este deosebit de spectaculos în ciclul glicolitic, deoarece în acesta se poate evidenţia experimental influenţa diferiţilor factori asupra perioadei şi fazei ^oscilaţiei.

Reacţiile oscilante de tip epigenetic, sînt, de asemenea, bine cunoscute. Ele au loc ca o consecinţă a proceselor de reglare la nivel celular. Proteinele sînt în general molecule stabile, pe cînd cataliza este un proces foarte rapid. De aceea, nu rareori nivelul proteinei din celulă este prea ridicat, în care caz alte substanţe din organism acţionează în sensul suprimării sintezei de macromolecule. Astfel de semnale (de reacţie de „feedback") dau naştere la oscilaţii ; de exemplu, fenomenul a fost studiat în detaliu în reglarea operonului lactozei din bacteria *Escherichia coli.* Alte exemple de mecanisme de tip *feedback* ce produc oscilaţii sînt procesele de agregare din mixomicele, reacţiile care implică enzime imobilizate pe membrane etc. Cititorul interesat poate consulta literatura specializată (vezi pentru bibliografie, Nicolis şi Prigogine, 1977).

Majoritatea mecanismelor biologice de acţiune par să aibă loc în condiţii depărtate de echilibru,

care se află dincolo de pragul ramurii termodinamice. De aceea este foarte tentant să sugerăm că originea vieţii poate fi legată de instabilităţi succesive, într-o oarecare măsură analoage cu bifurcaţiile succesive, care au condus la o coerenţă, crescătoare a stării materiei.

Ecologia

Să trecem acum la unele aspecte ale teoriei stabilităţii, aplicabile la stabilitatea structurală (vezi Prigogine, Her- man şi Allen, 1977). Să luăm un exemplu simplu: creşterea populaţiei *X* intr-un mediu dat este adesea exprimată prin relaţia

$$\frac{dZ}{} = KX\,(N - X) - dX, \qquad (5.17)$$

în care *K* depinde de natalitate, *d* depinde de mortalitate, iar *N* este o măsură a capacităţii mediului de a întreţine această populaţie. Soluţia ecuaţiei (5.17) poate fi exprimată cu ajutorul curbei logistice prezentate în figura 5.15. Această evoluţie este în întregime deterministă. Populaţia încetează să crească atunci cînd mediul este saturat. Cti toate acestea, în urma unor evenimente pe care modelul nu le poate controla, se poate întîmpla să apară o specie nová (caracterizată de alţi parametri ecologici *K, N* şi *d),* iniţial într-o cantitate mică, în acelaşi mediu. Această *fluctuaţie ecologică* ridică problema stabilităţii structurale: speciile noi pot dispărea ori înlocui pe cele iniţiale. Se poate uşor arăta, prin analiza liniară a stabilităţii, că noile specii vor înlătura specia iniţială numai dacă

$$JV_2 - — > rV, - — - \qquad (5.18)$$

Ocuparea nişei ecologice de către specii se face conform cu diagrama din figura 5.16.

Modelul descrie cantitativ exact semnificaţia „supravieţuirii celui mai adaptat” în cadrul impus de condiţiile exploatării unei nişe ecologice date.

Pot fi introduse o mare varietate de astfel de

modele, luînd în consideraţie diferitele strategii posibile utilizate

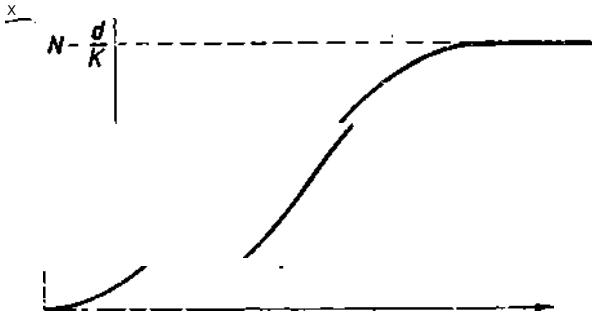


Fig. 5.15. Curba logistică. Vezi ecuaţia (5.17).

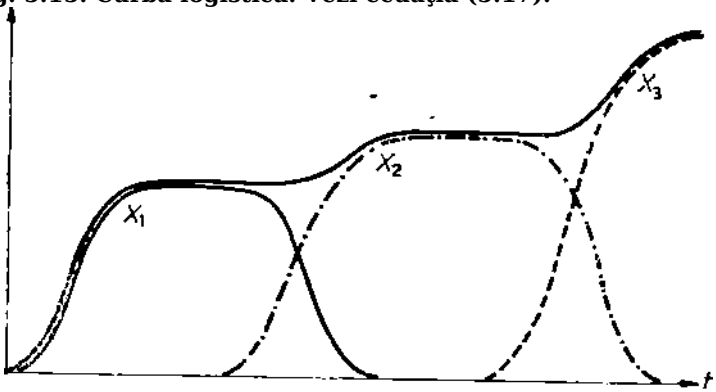


Fig. 5.16. Ocuparea unei nişe ecologice de specii succesive.

de o populaţie pentru supravieţuire. De exemplu putem face distincţia între speciile care utilizează o hrană de largă varietate (aşa-zisele „generaliste") şi cele al căror spectru este foarte îngust (aşa-numitele „specialiste"). De asemenea, putem lua în consideraţie faptul că unele populaţii imobilizează o parte a societăţii lor pentru funcţiuni „neproductive", ca de exemplu „soldaţi". Acest caz este strîns legat de polimorfismul social al insectelor.

în probleme mai complexe se poate, de asemenea, face uz de conceptele de stabilitate structurală şi de ordine prin fluctuaţie; cu preţul

unor simplificări drastice, aceste concepte pot fi aplicate chiar şi în studiul evoluţiei umanităţii. De exemplu, să considerăm din acest punct de vedere problema evoluţiei urbane (vezi Allen, 1977). în termenii ecuaţiei logistice (5.17), o regiune urbană este caracterizată de creşterea capacităţii sale, *N,* din cauza acumulării de funcţii economice. Fie S? funcţia economică *k* în punctul *i* (fie acesta „oraşul" 7). Trebuie să înlocuim în acest caz ecuaţia (5.17) cu o ecuaţie de tipul —

$$= KX, (N + 5? R^{*}S^{*} - X,) - dX_{„} \quad (5.19)$$ d/ *k*

în care R^{k} este un coeficient de proporţionalitate. în oricS* caz S- creşte cu populaţia X, într-o minieră complicată: *Si* joacă un rol autocatalitic, dar eficacitatea acestei auto- catalize depinde de *necesitatea* de produs *k* în punctul *i*

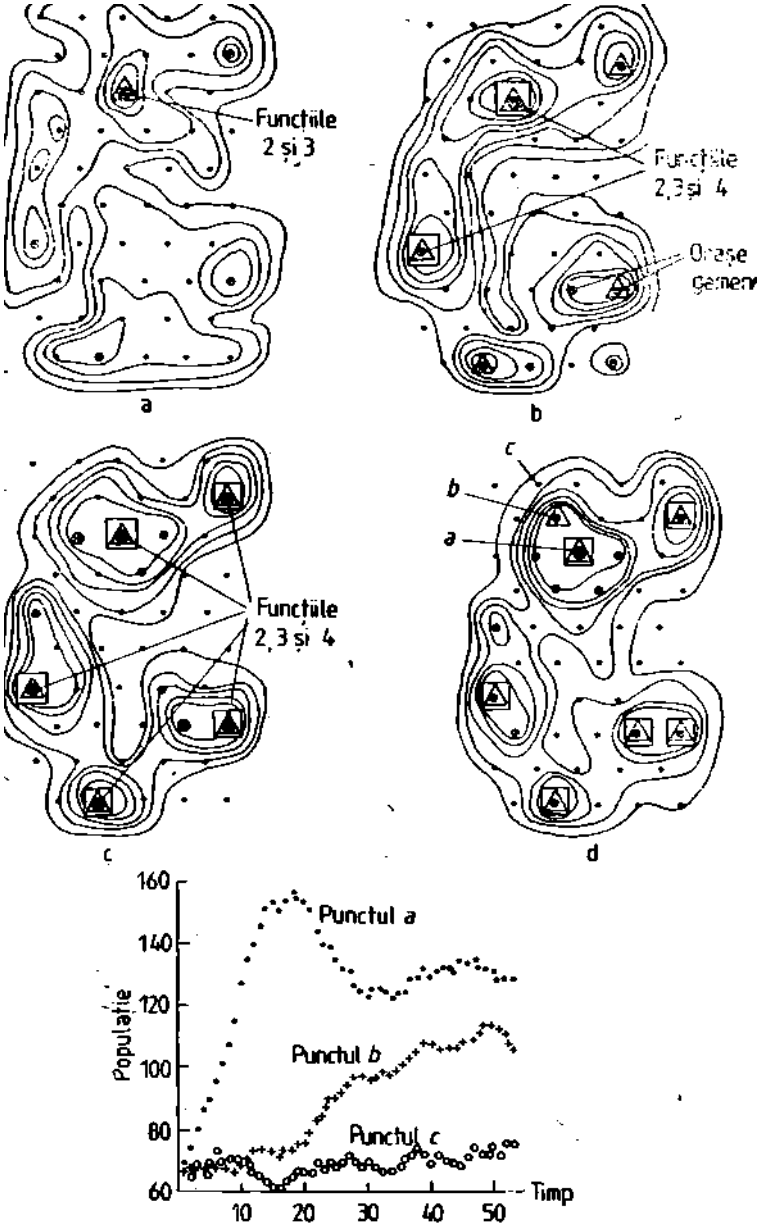
în legătură cu creşterea populaţiei şi *ccmpctiţia* altor unităţi de producţie rivale, localizate în alte puncte.

în acest model apariţia funcţiei economice este comparabilă cu o fluctuaţie. Apariţia acestei iuncţii ecor.cmice va distruge uniformitatea iniţială a distrib'uţiei populaţiei, generînd posibilităţi de locuri de muncă care concentrează populaţia într-un singur punct. Noile locuri de muncă vor canaliza cererea, de locuri de muncă în punctele învecinate; apărînd într-o regiune deja urbanizată, ele pot fi distruse de competiţia economică din partea unor funcţii economice similare, dar mai bine dezvoltate sau situate; ele se pot, de asemenea, dezvolta în coexistenţă, sau în dauna uneia sau alteia dintre aceste funcţii.

Figura 5.17 ilustrează o „istorie" posibilă a urbanizării unei regiuni iniţial uniforme, în care j atru funcţii economice încearcă să se dezvolte la fiecare punct într-o reţea de cincizeci de localităţi; diferitele încercări se succed într-o ordine temporală stcchastie ă. Rezultatul final depinde într-o manieră complexă de interacţia dintre legile economice deterministe şi succesiunea probabilistică a fluctuaţiilor. Deşi detaliile oricărui caz particular de simulare depind de „istoria" exactă a regiunii, anumite proprietăţi medii ale structurii produse vor fi, în linii mari conservate. De exemplu, numărul de centre mari şi distapţa medie dintre ele sînt aproximativ aceleaşi pentru sisteme cu aceleaşi valori ale parametrilor, chiar dacă istoriile lor sînt diferite. Un astfel de model permite o estimare a consecinţelor îndepărtate pe care le au deciziile privind, de exemplu, transporturile, investiţiile şi aşa mai departe, deoarece efectele sînt trecute prin diferite bucle de interacţiune ale sistemului şi pot avea loc ajustări succesive ale diferiţilor agenţi. în general observăm că un astfel de

Fig. 5.17. O „istorie" posibilă a urbanizării unei regiuni iniţial uniforme, In care patru funcţii economice caută să se dezvolte in fiecare punct al unei reţele de cincizeci de localităţi; diferitele încercări se succed într-o ordine temporală stochastică. (a) Distribuţia populaţiei în

momentul /= 4 pe o reţea de 50 puncte. La *t* = 0, fiecare are o populaţie de 67. (b) La *t* = 12 apare structura urbană fundamentală a regiunji avind cinci centre cu dezvoltare rapidă, (c) La *t* — 20 structura s-a solidificat centrul cel mai mare prezintă „expansiunea urbană" a suburbiilor rezidenţiale, (d) La *i* — 34 dezvoltarea centrelor urbane este lentă „creşterea peste medie" se regăseşte in zone interurbane, ceea ce duce la o contraurbanizare. (e) Evoluţia populaţiilor punctelor *a, b,* şi *c* din planşa d în timpul simulării.


Funcțiile 2 și 3
a
Funcțiile 2, 3 și 4
Orașe gemene
b
Funcțiile 2, 3 și 4
c
c
b
a
d
160
140
120
100
80
60
Populație
Punctul a
Punctul b
Punctul c
10
20
30
40
50
Timp

model oferă o nouă bază pentru înţelegerea „structurii” care rezultă din acţiunile (alegerea) numeroşilor agenţi ai unui sistem care au, cel puţin în parte, criterii de acţiune (funcţii de utilitate) mutual dependente.

Remarci finale

Exemplele studiate în ultimul paragraf sînt destul de îndepărtate de sistemele simple ale mecanicii clasice şi cuantice. Trebuie totuşi observat că nu există limite pentru stabilitatea structurală. Fiecare sistem poate prezenta instabilităţi cînd se introduc perturbaţii convenabile. De aceea, istoria nU are sfîrşit. Ramon Margalef a descris într-o prezentare frumoasă ceea ce el numeşte „caracterul baroc al lumii naturale” (Margalef, 1976). El înţelege prin aceasta că ecosistemele conţin mult mai multe specii decît ar fi „necesar”, dacă eficacitatea biologică ar fi singurul principiu de organizare. Această, „supercreativitate” a naturii rezultă în mod natural din tipul de descriere sugerat aici, în care „mutaţiile” şi „inovaţiile” apar stochastic şi sînt integrate în sistem prin relaţiile deterministe care prevalează în momentul respectiv. Astfel, în această perspectivă avem generarea constantă de „noi tipuri” şi de „noi idei”, care pot fi încorporate în structura sistemului, cauzînd evoluţia sa continuă.

CAPITOLUL 6

FLUCTUAŢII DE NEECHILIBRU

Insuccesul legii numerelor mari

Unul dintre motivele pentru care mecanica cuantică a atras un interes aşa de mare este cu certitudine introducerea unui element probabilistic în descrierea microcosmosului. Aşa cum am arătat în capitolul 3, în mecanica cuantică mărimile fizice sînt reprezentate prin operatori care nu sînt în mod necesar comutativi. Acest fapt conduce la, bine cunoscutele relaţii de incertitudine ale lui Heisenberg. Mulţi au privit aceste relaţii ca o dovadă că la nivelul microscopic, la care se aplică mecanica cuantică, determinismul este violat: această afirmaţie are nevoie de clarificare.

După cum s-a arătat în capitolul 3, în paragraful privind modificarea timpului în mecanica cuantică, ecuaţia de bază a mecanicii cuantice, ecuaţia lui Schrddinger, este la fel de deterministă ca ecuaţiile clasice ale mişcării. Nu există nici o relaţie de incertitudine care să implice timpul şi energia, în sensul în care sînt valabile relaţiile de incertitudine ale lui Heisenberg. O dată ce funcţia de undă în momentul iniţial este cunoscută putem, conform mecanicii cuantice, să calculăm valoarea sa în orice moment din trecut sau din' viitor. Totuşi, este adevărat că mecanica cuantică introduce un element probabilistic fundamental în descrierea microcosmosului. Dar descrierea termodinamică, macroscopică, operează în general cu valori medii, iar elementele probabilistice introduse de mecanica cuantică nu joacă nici un rol. Este de aceea deosebit de interesant să observăm că, independent de relaţiile'de incertitudine, există sisteme *macroscopic* în care

fluctuaţiile şi descrierea probabilistică joacă un rol esenţial. Se poate aştepta aceasta în vecinătatea bil'urcaţiilor, unde sistemul trebuie să „aleagă" una dintre ramurile posibile care apar în punctul de bifurcaţie. Acest element statistic va fi analizat în detaliu în capitolul de faţă, pentru a arăta că în vecinătatea bifurcaţiilor *legea numerelor mari* eşuează cu totul. (Pentru o introducere în teoria relativităţii, vezi Feller, 1957.)

în general fluctuaţiile joacă un rol minor în fizica macroscopică, apărînd numai ca mici corecţii care pot fi neglijate dacă sistemul este suficient de mare. Dar în vecinătatea bifurcaţiilor ele joacă un rol critic, deoarece acolo fluctuaţia controlează media. Acesta este chiar sensul conceptului de *ordine prin fluctuaţii,* introdus în capitolul 4.

Este interesant de notat că astfel se ajunge la aspecte neaşteptate ale cineticii chimice. Cinetica chimică este un domeniu a cărui vîrstă este de aproximativ 100 ani. Ea a fost întotdeauna formulată în funcţie de tipul de ecuaţii de viteză studiate în capitolele 4 şi 5. Interpretarea lor fizică este destul de simplă. Mişcarea termică produce ciocnirea particulelor. Majoritatea acestor ciocniri sînt elastice: cu alte cuvinte ele modifică energia cinetică de translaţie (ca şi energia de rotaţie şi vibraţie, dacă luăm în consderaţie molecule poliatomice), fără a afecta structura electronică. Cu toate acestea, o fracţiune a acestor ciocniri sînt *reactive* şi dau naştere la specii chimice noi.

Pe baza acestui tablou fizic se poate aştepta ca numărul total de ciocniri între două specii de molecule, de exemplu X şi y, să fie proporţional cu concentraţiile lor; acelaşi lucru se poate afirma despre ciocnirile neelastice. Această idee a dominat dezvoltarea cineticii chimice încă de la începuturile sale. Dar cum poate o comportare haotică, ca cea descrisă de ciocniri ce au loc întîmplător, să dea naştere unei structuri coerente ? Evident, trebuie luată în consideraţie o trăsătură nouă; adică faptul că, în vecinătatea instabilităţilor, distribuţia particulelor reactive nu mai este întîmplătoare. Pînă recent, de această

trăsătură nu s-a ţinut seama în cinetica chimică; în următorii ani se aşteaptă progrese în dezvoltarea ei.

înainte de a ne referi la legea numerelor mari, să examinăm pe scurt ce se înţelege prin aceasta. Să considerăm, de exemplu, o distribuţie de probabilitate de mare importanţă în multe domenii ale ştiinţei şi tehnologiei, *distribuţia Poisson.* Să presupunem că avem o^variabilă X care poate

lua valori întregi $X = 1, 2, 3 \ldots$ Conform cu distribuţia Poisson, probabilitatea lui X este dată de

$$\text{pr}(X) = e^{\langle -X \rangle} \frac{\langle X \rangle^X}{X!} \quad (6.1$$

Această lege este valabilă într-o varietate de situaţii, ca de exemplu distribuţia apelurilor telefonice, durata de aşteptare în restaurante, fluctuaţia particulelor dintr-un mediu de concentraţie dată. în ecuaţia (6.1) <X> reprezintă valoarea medie a lui *X.*

O trăsătură importantă a distribuţiei Poisson este că <X> este singurul parametru care intervine în distribuţie. Probabilitatea distribuţiei este în întregime determinată de această medie. Astfel stau lucrurile cu *distribuţia gaussiană* (6.2) care conţine în afară de media <X> şi dispersia *a,*

$$pr(X) \sim \quad (6.2)$$

Din funcţia de distribuţie a probabilităţii se poate uşor obţine „varianţa" care dă dispersia în jurul mediei,

$$<8X^2> = <(X - \quad (6.3$$

Caracteristica distribuţiei Poisson este că dispersia este egală cu media

$$<8X^2> = <X>. \quad (6-$$

Să considerăm o situaţie în care X este o mărime extensivă, proporţională cu numărul de particule N (într-un volum dat) sau cu volumul $V.$ Atunci obţinem pentru fluctuaţiile *relative* cunoscuta lege a rădăcinii pătrate,

$$\frac{V<8.v»}{>} \quad ! \quad \frac{1}{V<A'>} \quad \frac{1}{v.v} \quad \text{şau } -7=- .$$

Ordinul de mărime al fluctuaţiei relative este invers proporţional cu rădăcina pătrată a mediei. De aceea pentru variabile extensive de ordinul N obţinem relative deviaţii de ordinul $A^{7"1/2}$. Aceasta este trăsătura caracteristică a legii numerelor

mari. Prin urmare, în sisteme mari putem neglija fluctuaţiile şi putem folosi descrierea macroscopică.

Pentru alte distribuţii de probabilitate abaterea medie pâtratică nu mai este egală cu media, ca în ecuaţia (6.4). Dar ori de cîte ori legea numerelor mari se aplică, ordinul

de mărime al abaterii medii pătratice este încă acelaşi şi

avem . ÎV2.

—-— ~ finit, pentru V -> oo.

(6.6)

Putem de asemenea introduce în ecuaţia (6.2) o variabilă *x,* care este „intensivă", adică nu creşte o dată cu dimensiunea sistemului (ca de exemplu presiunea, concentraţia sau temperatura). Pentru o astfel de variabilă intensivă, dacă se ia în considerare ecuaţia (6.6), distribuţia gaussiană devine

pr(x) (6.7)

Această relaţie arată că deviaţia cea mai probabilă a unei variabile intensive de la medie va fi de ordinul lui şi va deveni de aceea mică cînd sistemul este mare. Invers, fluctuaţiile mari ale variabilelor intensive apar numai în sisteme mici.

Aceste remarci vor fi ilustrate de exemple ce vor fi considerate mai tîrziu. Acum vom vedea cum natura găseşte întotdeauna în vecinătatea unui punct de bifurcaţie o cale înţeleaptă de evitare a consecinţelor legii numerelor mari printr-un proces potrivit de nucleaţie.

Jocuri chimice

Pentru a integra fluctuaţiile trebuie să părăsim nivelul macroscopic. Nu se pune însă problema să ne îndreptăm, spre mecanica clasică sau cuantică. Pe această cale, fiecare reacţie chimică ar deveni o

problemă complicată, cu mai multe corpuri. De aceea este util să considerăm un nivel intermediar, întrucîtva de acelaşi tip cu acela considerat în capitolul 1, în discutarea problemei traseului întîmplător.

Ideea de bază este aceea a existenţei unei probabilităţi de tranziţie pe unitate de timp. Să considerăm din nou probabilitatea I7(A, /) de a găsi o particulă browniană în poziţia *k,* la momentul *t.* Să introducem probabilitatea de tranziţie u_{tk}, care ne dă posibilitatea (pe unitatea de timp) unei tranziţii între două „stări" *k* şi *l.* Putem atunci exprima dependenţa de timp a lui *W(k, t)* cu ajutorul competiţiei între termenii de *„cîştig",* provenind din tranziţia *l -+ k,* şi termenii de *pierdere,* provenind din tranziţia *k -» l.* Obţinem astfel ecuaţia- fundamentală

$$\mathbf{df} \quad = \mathrm{E}\,[\hat{}(\mathrm{Z},\ t) - W(k,\ /)]. \qquad (6.8)$$
$$i\hat{}k$$

în cazul mişcării browniene, *k* ar corespunde poziţiei particulei în plan, iar $u_{>k/}$ ar fi zero numai dacă *l* diferă de *k* cu o unitate. Dar ecuaţia (6.8) este mult mai generală. Este de fapt ecuaţia fundamentală pentru procesele Mar- kov, care joacă un rol important în teoria modernă a proba biităţilor (vezi Barucha-Reid,1960).

t Ol trăsătură caracteristică a proceselor Markov este că probabilităţile de tranziţie $<e>_{lk}$ implică numai stările *k* şi *l.* Probabilitatea de tranziţie *k -» l* nu depinde de ce stări ale sistemului au fost implicate înaintea ocupării stării *k.* în acest sens, sistemul nu are memorie. Procesele Markov au fost utilizate pentru descrierea multor situaţii fizice şi pot, de asemenea, fi utilizate în modelarea reacţiilor chimice. De exemplu, să considerăm un lanţ simplu de reacţii monomoleculare,

$$A\hat{}X\sim E. \qquad (6.9)$$
$$\mathbf{A_{IS}} \quad \hat{\mathbf{A}}_{\mathbf{32}}$$

Ecuaţiile cinetice macroscopice sînt de tipul introdus în capitolele 4 şi 5 (aici scriem constantele cinetice),

$= (£_{12}X + k_{32}E) - (k_{21} + k_{23})X.$ (6.10)

<1/

Presupunem, ca şi înainte, că se dau concentraţiile lui *A* şi *E.* Starea staţionară corespunzătoare ecuaţiei (6.10) este

$$X_o = \frac{+ knE}{ksi + \hat{}23}. \quad (6.11)$$

În această descriere macroscopică standard, fluctuaţiile sînt neglijate. Pentru a studia efectul lor se introduce distribuţia de probabilitate *IV (A, X, E, t)* şi se aplică expresia generală (6.8). Rezultatul este

$$^{A} - ^{A'Z)} = A_{12}(zl + 1)\ IV\ (A + 1, X - 1, E, t) - dZ$$
$$- A_{12}AW(A, X, E, t) +$$

+ termeni similari care includ k_{21}, k_{23}, k_{32}. (6.12)

Primul termen reprezintă un *cîştig.* El corespunde unei tranziţii de la starea în care numărul de particule *A* a fost *A* + 1 şi numărul de particule *X* a fost *X* — 1 către starea *A, X,* prin descompunerea unei particule *A* cu viteza A_{12}. Al doilea termen reprezintă, din contra o *pierdere.* Starea a corespuns iniţial populaţiei *A, X, E,* dar particula *A* s-a descompus şi obţinem noua stare *A* — 1, *X* + 1. Toţi ceilalţi termeni au semnificaţie asemănătoare.

Această ecuaţie poate fi rezolvată atît pentru stări de echilibru, cit şi de neechilibru. Rezultatul este o distribuţie Poisson, expresia macroscopică (6.11) reprezentînd media lui *X.*

'Acest fapt este satisfăcător şi pare aşa de natural, îneît o vreme am crezut că rezultatul poate fi extins la toate reacţiile chimice, indiferent de mecanismul lor. Dar atunci a apărut un nou element. Dacă considerăm reacţii chimice mai generale, probabilităţile de tranziţie corespunzătoare devin *neliniare.* De exemplu, utilizînd aceeaşi argumentaţie ca şi înainte, probabilitatea corespunzătoare tranziţiei *A* +X-> 2X este proporţională cu *(A* + 1) (X — 1), adică cu produsul dintre numărul de particule *A* şi *X* înainte de ciocnirea inelastică. Astfel ecuaţiile Markov corespunzătoare devin, de asemenea, *neliniare.* Se

poate afirma că neliniaritatea este o caracteristică distinctă a jocurilor chimice, în contrast cu comportarea liniară a salturilor întîmplătoare, pentru care probabilităţile de tranziţie sînt constante. Spre surprinderea noastră această nouă trăsătură conduce la *abateri* de la distribuţia Poisson. Acest rezultat neaşteptat a fost dovedit de Gregoire Nicolis şi de mine (1971 ; vezi de asemenea Nicolis şi Prigogine, 1977) şi a stîrnit mult interes. Aceste abateri sînt foarte importante din punctul de vedere al validităţii teoriei cinetice, macroscopice. Vom vedea că *ecuaţiile chimice macroscopice sînt valabile numai cînd abaterile de la di stribuţia Poisson pot fi neglijate.*

De exemplu să presupunem că ne ocupăm de reacţia chimică 2X —> *E* cu constanta de viteză *k.* Pornind de la ecuaţia Markov (6.8), putem deduce variaţia în timp a concentraţiei medii a lui *X.* Se ajunge, nu în mod neaşteptat, la

$$\langle dX \rangle = -A\langle X(X - 1)\rangle. \quad \textbf{(6.13)}$$

într-adevăr, trebuie să alegem două molecule succesive dintre moleculele *X* prezente. Observaţi că

$$-\langle X(X - 1)\rangle = -\langle X\rangle^2 - «8X^2\rangle - \langle X», \quad (6.14)$$

unde am utilizat identitatea $\langle 8X^2) = \langle X^2\rangle — \langle X\rangle^2$. Al doilea termen ar trebui să se anuleze pentru o distribuţie Poisson, conform cu ecuaţia (6.4), deci comportarea ar fi guvernată de ecuaţia chimică macroscopică.

Acest rezultat este foarte general. Observăm că abaterile de la distribuţia Poisson joacă un rol esenţial în tranziţia de la nivel microscopic la nivel macroscopic. Putem, foarte normal, neglija abaterile. De exemplu, în expresia (6.13) primul termen trebuie să aibă acelaşi ordin de mărime cu $< ¥>$, eu alte cuvinte el trebuie să fie proporţional cu volumul. Atunci cel de al doilea termen este independent de volum. De aceea, la limita volumelor mari, el poate fi neglijat. Dacă însă abaterea de la comportarea Poisson devin proporţională nu cu volumul însuşi, aşa cum prezice legea numerelor

mari, ci cu puteri superioare ale volumului, atunci întreaga descriere chimică macroscopică nu mai este valabilă.

Este interesant să observăm că, într-un anume sens, cinetica chimică este în mare măsură o teorie a *timpului mediu,* ca şi alte multe teorii ale fizicii şi chimiei clasice, ca de exemplu teoria ecuaţiei de stare (teoria Van der Waals), teoria magnetismului (cîmpul Weiss) etc. în fizica clasică au mai fost cazuri în care teorii ale cîmpului mediu au condus la rezultante valabile peste tot exceptînd vecinătatea tranziţiilor de fază. Teoria iniţială, printre alţii, de Lco Kadanoff, Jack Swift şi Kenneth Wilson se bazează pe ideea ingenioasă de a studia fluctuaţiile la distanţă lungă care apar în Vecinătatea punctelor critice ale tranziţiilor de fază (vezi Stanley, 1971). Scala fluctuaţiilor devine atît de largă, încît detaliile moleculare nu mai contează. în cazul de faţă situaţia este destul de asemănătoare.

Ne-am aştepta să găsim condiţiile care asigură existenţa tranziţiilor de fază de *nachilibru* pentru sisteme macroscopice impunînd invarianţa scării de lungime asupra ecuaţiei principale şi adoptînd limita termodinamică (adică limita la care numărul de particule şi volumul tind la infinit, dar densitatea rămîne finită). Din aceste condiţii ar trebui să reuşim de asemenea să evaluăm explicit modul în care varianţa fluctuaţiilor se comportă în vecinătatea tranziţiei. Pentru sisteme de neechilibru, acest program a fost dezvoltat pînă acum pentru un model simplu de ecuaţie principală, anume pentru ecuaţia Fokker-Planck (Dewel, Walgraef şi Borckmans, 1977). Studiile continuă.

Să considerăm acum în detaliu un exemplu simplu în care legea numerelor mari este violată.

Tranziţii de fază de neechilibru

Friedrich Schlogl a studiat următoarea secvenţă chimică (vezi Schlogl, 1971, 1972; Nicolis şi Prigogine, 1978) :

A +2X 3X,

X^B- ⁶¹⁵

Urmînd procedeul nostru obişnuit, putem obţine uşor ecuaţia cinetică, macroscopică,

$$— = - k_2X^* + k_LAX^2 - k_3X + k^B. \quad (6.16)\ d/$$

Modificări de scară adecvate şi introducerea notaţiilor

$$\frac{A}{A} = 1 + X,$$

$$\frac{4}{A} = 1 + 3', \quad (6.17)$$

$$\mathbf{Aj = 3 \quad 8,}$$

re'duc ecuaţia (6.16) la

$$\frac{—}{dl} = -X^3 - 8X + (8' - 8). \quad (6.18)$$

Starea staţionară este dată de ecuaţia algebrică de ordinul **al** treilea,

$$x^3 + 8x = 8' - 8. \quad (6.19)$$

Este interesant de observat că această ecuaţie de ordinul al treilea este izomorfă cu una familiară în tranziţiile de fază de echilibru, descrise de teoria lui Van der Waals. Cînd urmărim evoluţia sistemului în lungul liniei 8=8' (vezi fig. 6.1) observăm că ecuaţia (6.19) are numai o

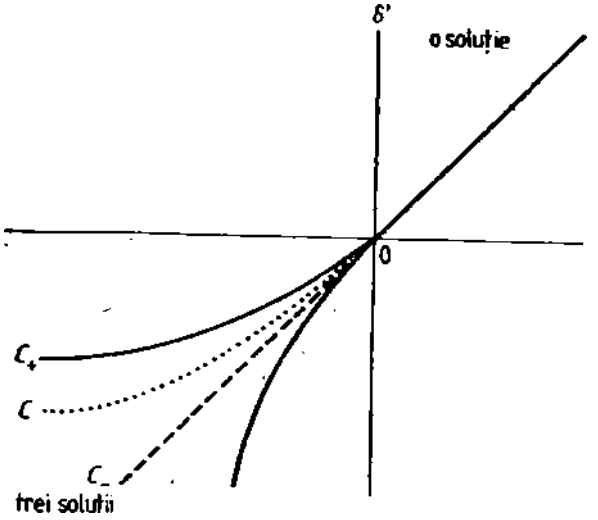


Fig. 6.1. Comportarea soluţiilor ecuaţiei (6.19) în funcţie de parametrii 8 şi 8'; *C* reprezintă linia de coexistenţă a unor stări staţionare multiple.

rădăcină $x = 0$, pentru 8 pozitiv, şi trei rădăcini, $x = 0$; $x... = \pm$— 3, pentru 8 negativ (amintiţi-vă că *x,* fiind
o concentraţie, trebuie să fie o mărime reală). Acest model este suficient de simplu pentru a obţine abaterea medie pătratică exactă (vezi Nicolis şi Turrier, 1977 a şi b). Cînd 3 tinde către zero obţinem

$$V \sim \frac{\langle 8A'^2 \rangle}{"8'} \qquad \textbf{(6.2}$$

Ambele aceste mărimi tind către infinit, cînd 8 tinde către zero, indicînd violarea legii numerelor mari în sensul definit de ecuaţia (6.6). Această violare devine evidentă, în mod special, în punctele în care sistemul poate sări de la rădăcina x_+ la rădăcina :v , tocmai ca în tranziţia de fază obişnuită în care o iază lichidă devine fază de vapori. în acest punct varianţa este de ordinul lui T^{72}, adică

$$V \sim \text{finit, cînd } V \to \text{oo.} \qquad \textbf{(6.21)}$$

Cu alte cuvinte, în vecinătatea tranziţiilor de fază

de neechilibru nu mai există o descriere macroscopică consistentă. Fluctuaţiile sînt la fel de importante cu valorile medii.

Se poate arăta că în regiunea stării staţionare multiple funcţia de probabilitate; *P(x)* suferă ea însăşi o schimbare extremă la limita *V* -+ oo. Pentru orice *V* finit, P(x) devine o distribuţie cil două maxime centrate pe stările macroscopice stabile x_+ şi $x_$. Pentru *V* -> oo fiecare dintre cele două maxime se reduc la o funcţie delta (Nicolis şi Turner, 1977 a şi b). De aceea se obţine o probabilitate staţionară de forma

$$P(x) = C_+ 8(\% - x_+) + C_8(\% - x_), \quad (6.22)$$

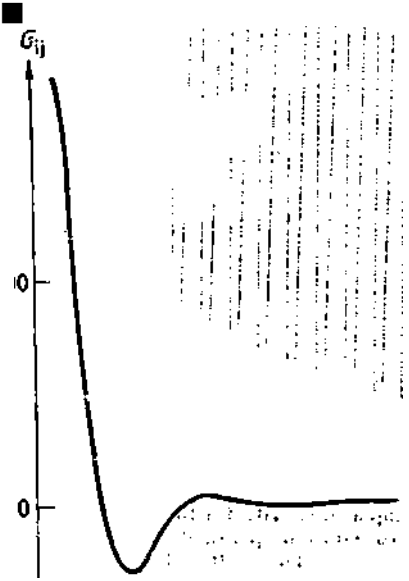
în care *x* este variabila intensivă care depinde de *X, x = = XjV.* Sama ponderilor C_+ şi $C_$ este unitară ; ele se determină explicit din ecuaţia principală. Atît $8(x - x_+)$ cit şi $8(x - x_)$ satisfac independent ecuaţia principală pentru *V* -> oo. Pe de altă parte, „amestecul" lor (ecuaţia (6.22)) dă limita termodinamică a distribuţiei de probabilitate pentru starea staţionară, limită evaluată mai întîi pentru sisteme de dimensiune finită. Analogia cu tranziţiile de fază de echilibru de tipul modelului Ising este izbitoare: dacă x_+ şi $x_$ ar fi valorile magnetizării totale, atunci ecuaţia (6.22) ar descrie un magnet Ising în stare de magnetizare nulă (de echilibru). Pe de altă parte, „stările pure" $8(.r - x_+)$ şi $8(x - x_)$ ar descrie două stări magnetizate menţinute pentru durate arbitrar de lunŢÎ, dacă se aplică condiţii la limită adecvate pe suprafaţa sistemului.

Concluzia nu este atît de surprinzătoare cum ar părea la prima vedere. într-un sens, însuşi conceptul de valori macroscopice şi pierde sensul. Valorile macroscopice sînt, în general identificate cu valoiile „cele mai probabile", care devin identice cu valorile medii, dacă pot fi neglijate fluctuaţiile. în caztil nostru însă, avem în vecinătatea tranziţiei de fază două valori „cele mai probabile", nici una dintre ele corespunzătoare valorii medii, iar fluctuaţiile între ateste două valori „macroscopice" devin foarte importante.

Fluctuaţiile critice în sisteme de neechilibru

' în tranziţii de fază de echilibru fluctuaţiile în vecinătatea punctului critic nu numai că au o amplitudine mare, dar şi se extind pe *distanţe mari.* Harve Demarchand şi Grcgoire Nicolis (1976) au investigat aceeaşi problemă pentru tranziţii de fază de neechilibru. Pentru a facilita calculele, ei au considerat o succesiune de cutii. în fiecare cutie are loc reacţia de tipul brusselator (reacţia (4.57)). în plus, există difuzie între cutii adiacente. Ei au calculat corelaţia dintre numerele de ocupare ale lui *X* în două cutii diferite. Ne-am aştepta ca ciocnirile chimice inelastice, împreună cu difuzia să conducă la o comportare haotică. Dar nu se întîmplă astfel. Figurile 6.2 şi 6.3 prezintă funcţia de corelaţie pentru sisteme aflate sub starea critică şi în vecinătatea ei. Se poate vedea:clar că în apropierea punc-

■ J •; : i H i i ■



L

0 10

Fig. 6.2. Funcţia de corelaţie; ***Gj*.*** **a. cutiei.** ***i*** **cu cutia 7 în ^jincţie de distanţa de la** ***i*** **la** ***j.*** **Cutiile sint comandate de**

ecuaţia Brusselator cu $A = 2$, $B = 3$ $0D_1ID_{tt}r= -IJ4$ cu ; legături intre ele aşa curat se menţionează în text. Pentru aceste valori ale parametrilor, sistemul se află sub punctul critic ‘de formare a unei structuri disipative spaţiale.

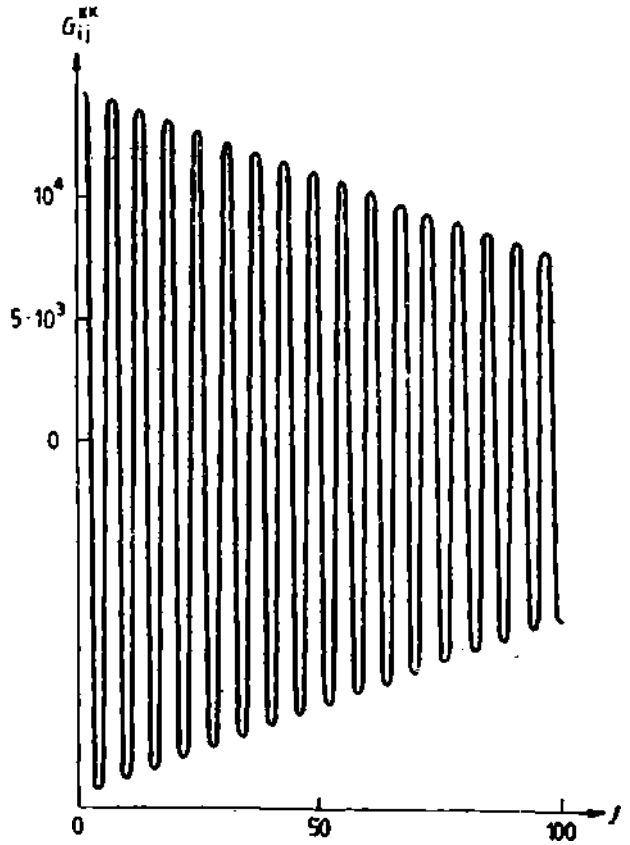


Fig. 6.3. Comportarea critică a funcţiei de corelaţie spaţiale pentru aceleaşi valori ale parametrilor ca cele din figura 6.2, dar cu B = 4.

tului critic corelaţiile chimice sînt de distanţă lungă. Sistemul acţionează ca un *tot,* în ciuda caracterului de distanţă scurtă al interacţiunilor chimice. Haosul dă naştere la ordine. 9

Care este rolul numărului de particule în acest proces ? Aceasta este o întrebare esenţială la care ne vom referi în paragraful următor folosind exemplul oscilaţiilor chimice.

Oscilaţiile şi violarea simetriei timpului

Consideraţiile precedente pot fi, de asemenea, aplicate la problema reacţiilor chimice oscilante. Din punct de vedere molecular existenţa oscilaţiilor este foarte neaşteptată.

S-ar putea crede mai întîi că ar fi mai uşor de obţinut un proces coerent, oscilant, cu puţine particule, de exemplu 50, decît cu multe particule, de exemplu IO^{23} (numărul lui Avogadro), cîte sînt în general implicate în experimentele macroscopice. Dar experimente pe calculator arată că fenomenele se produc exact pe dos. Numai la limita N oo a numărului de particule tindem spre ordinea temporală, „de distanţă lungă".

Pentru înţelegerea, cel puţin calitativă, a acestui fenomen să considerăm analogia cu tranziţiile de fază. Dacă răcim o substanţă paramagiietică la o temperatură numită temperatură Curie, sistemul silferă *o* modificare de comportare şi devine feromagrietic; Deasupra punctului Curie, toate direcţiile joacă acelaşi rol; sub acest purfct, există o direcţie privilegiată, corespunzătoare direcţiei de mag- netizare.

Nici un element din ecuaţia- macroscopică nu determină care va fi direcţia de magneţi zare. în principiu toate direcţiile sînt egal probabile. Dacă feromagnetul ar conţine un număr *finit* de particule, această direcţie privilegiată 'tiu s-ar menţine în timp. Ea s-ar roti. într-un sistem infinit însă, nici o fluctuaţie nu poate deplasa direcţia feromagnetului. Ordinea la distanţa lungă este stabilită o dată pentru totdeauna.

Situaţia este foarte asemănătoare în reacţii chimice oscilante. Se poate arăta că, atunci cînd sistemul comută la un ciclu limită, distribuţia de probabilitate staţionară suferă, de asemenea, o modificare structurală: ca trece de la o diagramă cu un singur maxim, lă o suprafaţă cu crater centrat, la ciclul limită. Conform cu ecuaţia (6.22), craterul se ascute o dată cu creşterea lui V şi la limita V -» oo devine singular. în plus, apare o familie de soluţii *dependente de timp* ale ecuaţiei principale. Pentru orice V finit, aceste soluţii conduc la oscilaţii amortizate astfel îneît singura

soluţie de durată îndelungată rămîne cea pentru starea staţionară. Intuitiv, aceasta înseamnă că *faza* mişcării în ciclul limită, care joacă acelaşi rol cu al direcţiei de magnetizare, este determinată de condiţiile iniţiale. Dacă sistemul este finit, fluctuaţiile vor deveni progresiv preponderente şi vor distruge coerenţa de fază.

Pe de altă parte, simularea pe calculator sugerează faptul că pe măsură ce V creşte, modurile dependente de timp sînt tot mai puţin amortizate. Ne putem de aceea aştepta ca la limita $V \to \infty$ să obţinem o întreagă familie de soluţii dependente de timp ale ecuaţiei principale, soluţii ce se rotesc de-a lungul ciclului limită (Nicolis şi Malek- Mansour, 1978). Reluînd tabloul nostru intuitiv, aceasta înseamnă că într-un sistem infinit coerenţa de fază poate fi menţinută pentru durate arbitrar de lungi, tot aşa cum o magnetizare iniţială privilegiată poate fi păstrată într-un feromagnet. De aceea, în acest sens, apariţia unei reacţii periodice este un *proces cu violarea simetriei timpului,* exact cum feromagnetismul este un proces cu violarea simetriei spaţiale.

Aceleaşi observaţii sînt valabile şi pentru structuri disipative, independente de timp, dar dependente de spaţiu. Cu alte cuvinte, numai dacă ecuaţiile chimice sînt exact valabile (adică la limita numerelor mari, cînd legea numerelor mari este aplicabilă şi putem avea structuri de neechilibru coerente).

Un element suplimentar al condiţiei îndepărtate de echilibru, utilizată în capitolul 4, este dimensiunea sistemului. Dacă viaţa este într-adevăr asociată cu structuri coerente — şi toate datele sprijină acest punct de vedere — ea trebuie să fie un *fenomen microscopic,* bazat pe interacţiunea dintre un număr mare de grade de libertate. Bste adevărat că unele molecule, ca de exemplu acizii nucleici, joacă un rol dominant, dar ele po: fi generate într-un mediu coerent cuprinzînd un număr mare de grade da libertate.

Limitele complexităţii

Metodele schiţate în acest capitol pot fi aplicate în multe situaţii. Una dintre trăsăturile interesante ale acestei abordări este că ea arată că legile fluctuaţiei sînt puternic dependente de scara fenomenului. Situaţia devine cu totul asemănătoare cu cea din teoria clasică a nucleaţiei unei picături de lichid într-o atmosferă de vapori suprasaturaţi. O picătură măi mică decît mărimea critică (numită mă

rimea unui „embrion") este instabilă, pe cînd dacă este mai mare decît această dimensiune, ea creşte şi transformă vaporii în lichid (fig. 6.4.)

Un astfel de efect de nucleaţie apare, de asemenea, în formarea unei structuri arbitrare disipative (vezi Nicolis şi Prigogine, 1977). Putem scrie o ecuaţie principală de **tipul**

$$\frac{\partial P_{av.}}{\partial t} = \text{efecte chimice în AU} + \text{difuzie cu mediul înconjurător,} \qquad \textbf{(6.23)}$$

care ia în consideraţie *atît* efectul reacţiei chimice din, volumul AU, *cit* şi migraţia particulelor prin schimb cu mediul exterior. Forma acestei ecuaţii este foarte simplă. Cînd se calculează media $\langle X^2 \rangle$ în volumul AU, din ecuaţia (6.2) se obţine suma a doi termeni, reprezentată schematic astfel:

$$\frac{d\langle X' \rangle_{Ar}}{} = \text{efecte chimice în AU} —$$

$$—2\ \text{®}[\langle 8X^2 \rangle_{AI} - \mathbf{\langle X \rangle_{Ar} J.} \qquad \textbf{(6.24)}$$

Primul termen reprezintă efectul fenomenelor chimice din interiorul lui AU. Al doilea este datorat schimbului cu mediul înconjurător. Coeficientul ® creşte o dată cu creşterea raportului suprafaţă/volum. Este interesant de observat **că** cel de al doilea termen conţine diferenţa exactă dintre fluctuaţia medie pătratică şi medie. Pentru sisteme suficient de mici, aceasta va fi contribuţia dominantă şi distribuţia va deveni atunci de tipul Poisson, conform cu ecuaţia (6.4). Cu alte cuvinte, lumea exterioară acţionează întotdeauna ca un cîmp mediu ce tinde să *amortizeze* fluctuaţiile prin intermediul interacţiunilor care au loc pe frontierele regiunii fluctuante. Acest rezultat este foarte general. Pentru fluctuaţii la scară redusă, efectele la frontieră devin dominante, iar fluctuaţiile neglijabile. între aceste cazuri limită se situează dimensiunea reală a nuclea- ţiei.

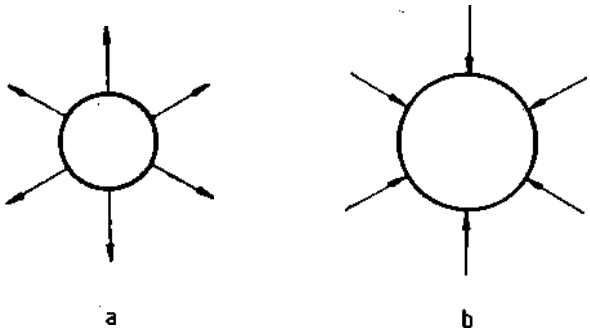


Fig. 6.4. Nucleaţia unei picături de lichid în vapori . suprasaturaţi: (a) o picătură mai mică decît dimensiunea critică; (b) o picătură mai mare decît dimensiunea critică.

Acest rezultat este interesant pentru o problemă generală, îndelung discutată de ecologişti: problema *limitelor complexităţii* (May, 1974).

Să revenim pentru moment la analiza stabilităţii liniare, dezvoltată în capitolul 4. Aceasta conduce la o ecuaţie de dispersie. Gradul acestei ecuaţii este egal cu numărul de specii care interacţionează.. De aceea, într-un mediu complex, ca de exemplu pădurea tropicală sau civilizaţia modernă, gradul unei astfel de ecuaţii poate fi într-adevăr foarte ridicat. în consecinţă, şansele de a avea cel puţin o rădăcină pozitivă, care să conducă la instabilitate, cresc. Atunci cum este posibilă existenţa sistemelor complexe ? Cred că teoria rezumată aici sugerează începutul unui răspuns. Coeficientul din ecuaţia (6.24) măsoară gradul de cuplare a sistemului cu mediul înconjurător. Ne putem aştepta ca în sisteme foarte complexe, în sensul că există multe specii sau componente care interacţionează, acest coeficient să fie mare şi tot aşa va fi mărimea fluctuaţiei, care poate declanşa instabilitatea. De aceea ajungem la concluzia că un sistem suficient de complex se află în general într-o stare *metastabilă.* Valoarea pragului depinde atît de parametrii sistemului, cit şi de condiţiile externe. Limitele complexităţii nu reprezintă o problemă cu o singură latură. Este interesant de

menţionat că, în simulări numerice recente ale nucleaţiei, a fost implementat acest rol al comunicaţiei (de exemplu prin difuzie în nucleaţie).

Efectul zgomotului mediului înconjurător

Ne-am ocupat pînă . acum de dinamica *fluctuaţiilor interne.* Am văzut că aceste fluctuaţii, care sînt generate spontan de sistemul însuşi, tind să fie mici, exceptînd situaţiile în care sistemul se află în vecinătatea unei bi- furcaţii sau în regiunea de coexistenţă a unor stări simultan stabile.

Pe de altă parte, parametrii unui sistem macroscopic — incluzînd majoritatea parametrilor bifurcaţiei — sînt mărimi controlate din exterior şi de aceea sînt de asemenea supuse la fluctuaţii. în multe cazuri mediul înconjurător al sistemului fluctuează violent. De aceea ne putem aştepta ca astfel de fluctuaţii, care sînt percepute de sistem ca un „zgomot extern", să afecteze puternic comportarea sa. Acest punct de vedere a fost stabilit recent atît teoretic (Horsthemke şi Malek—Mansour, 1976; Arnold, Horsthemke şi Lefever, 1978; Nicolis şi Benrubi, 1976), cît şi experimental (Kawakubo, Kabashima şi Tsuchiya, 1978). Se pare că fluctuaţiile mediului pot afecta *bifurca- ţia* şi — mai spectaculos — *pot genera noi tranziţii de neechilibru,* care nu sînt previzibile prin legile fenomenologice ale evoluţiei.

Abordarea tradiţională a fluctuaţiilor mediului îşi are originea în analiza de către Paul Langevin a problemei mişcării browniene. în acest punct de vedere, funcţia de viteză (de exemplu v(x)), care .descrie evoluţia macrosco- pică a unei mărimi observabile (de exemplu *x)* dă numai **o** parte din viteza instantanee de variaţie a lui *x.* Din cauza fluctuaţiilor mediului înconjurător sistemul se află sub influenţa unei forţe statistice F(x, Z). Astfel, con- giderind *x* o mărime fluctuantă, putem scrie

$$\frac{}{d;} = v(x) + F(x, t). \qquad (6.25)$$

Dacă, aşa cum se întîmplă în cazul mişcării browniene, **F** reflectă efectul interacţiunilor intermoleculare, valorile ei succesive trebuie să fie necorelate atît în timp, cît şi în spaţiu. Din această cauză varianţa fluctuaţiilor obţinute concordă cu teorema limitei centrale. Pe de altă parte, într-un mediu de neechilibru, fluctuaţiile pot modifica considerabil comportarea macroscopică a sistemului. Se pare că pentru ca o astfel comportare să fie posibilă, zgomotul extern trebuie să acţioneze *multiplicativ* mai curînd decît aditiv; cu alte cuvinte el este cuplat cu o funcţie de variabila de stare *x,* care se anulează dacă *x* însuşi se anulează.

Pentru a ilustra acest punct de vedere să considerăm un model Schlogl modificat (vezi ecuaţia (6.15)),

$$\begin{matrix} A + 2X \hat{} 3X, \\ B\ 2X \text{ -» } C, \\ X\ D. \end{matrix} \qquad (6.26)$$

Punem toate constantele de viteză egale cu unitatea şi

$$Y = A - 2B. \qquad (6.27)$$

Ecuaţia fenomenologică este

$$\frac{}{(1/} = -x^3 + Y^{*2} - x. \qquad (6.28)$$

Dacă Y = 2, se obţin atît o soluţie de stare staţionară stabilă, cit şi una instabilă, aşa cum se vede în figura 6.5. în plus, $x = 0$ este întotdeauna o soluţie stabilă sub influenţa unor perturbaţii infinitezimale.

Să considerăm acum că Y este o variabilă aleatorie. Cea mai simplă presupunere este că ea corespunde unui *zgomot gaussian alb,* ca în problemele de mişcare browniană. Introducem deci

$$\begin{aligned} \langle Y \rangle &= P, \\ \langle Y^2 \rangle &= a^2. \end{aligned} \qquad (6.29)$$

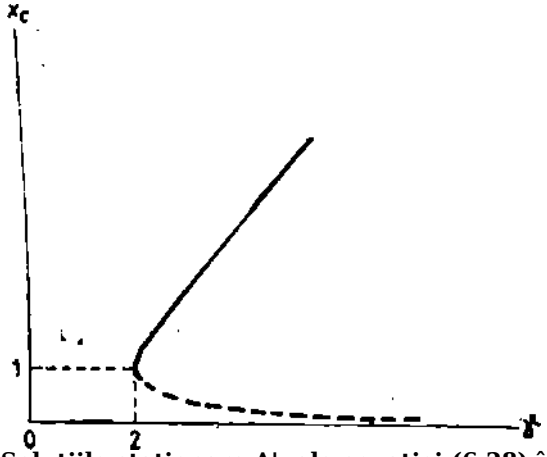


Fig. 6.5. Soluţiile staţionare A'$_0$ ale ecuaţiei (6.28) în funcţie de y: curba plină indică soluţia stabilă, iar curba punctată soluţia instabilă.

în loc de a scrie ecuaţia (6.28), scriem acum o *ecuaţie .diferenţială stochastică* (Arnold, 1973), care reprezintă o generalizare convenabilă a ecuaţiei lui Langevin (6.25), fără însă a avea ambiguităţile inerente în formularea uzuală a acesteia din urmă. Această ecuaţie cuplează zgomotul cu puterea a doua a variabilei de stare, x^2. Ea poate fi legată de o ecuaţie principală de tipul Fokker — Planck, din care se poate calcula distribuţia staţionară de probabilitate. Rezultatul este că în această distribuţie punctul de tranziţie y = 2 al descrierii fenomenologice dispare: procesul atinge cu certitudine zero şi rămîne ulterior acolo.

în lucrările experimentale asupra efectelor zgomotului, menţionate la începutul acestui paragraf (KawakuCo, Ka- bashima şi Tsuchiya, 1978) aranjamentul este foarte asemănător cu cel exprimat în ecuaţia (6.28), cu excepţia faptului că zgomotul este cuplat cu un termen liniar şi că ecuaţia (6.28) include un termen de intrare constant. Rezultă că pentru valori mici ale varianţei o^2, sistemul (un circuit oscilator parametric) prezintă o comportare cu ciclu limită. Dacă însă varianţa depăşeşte pragul, comportarea oscilatorie dispare şi sistemul atinge un regim de stare staţionară.

Concluzii

Am schiţat elementele principale ale fizicii devenirii. Au fost comunicate mai multe rezultate neaşteptate, care au lărgit domeniul termodinamicii. Aşa cum s-a menţionat, termodinamica clasică era asociată cu uitarea condiţiilor iniţiale şi cu distrugerea structurilor. Cu toate acestea, am văzut că există o altă regiune *macroscopică* în care structurile pot apărea spontan, rămînînd în cadrul termodinamicii.

Rolul determinismului în fizica macroscopică trebuie reevaluat. în vecinătatea instabilităţilor există fluctuaţii mari, care conduc la violarea legilor obişnuite ale teoriei probabilităţii. A rezultat o nouă imagine a cineticii chimice. Ca o consecinţă a acestor noi evoluţii, cintica chimică clasică apare ca o teorie a *cîmpului mediu,* dar pentru descrierea apariţiei structurilor coerente, a formării ordinii din haos, trebuie să introducem o descriere nouă, mai rafinată a secvenţelor temporale, care conduc la evoluţia sistemului în timp. Dar stabilizarea structurilor disipa- tive necesită un număr mare de grade de libertate. Pentru acest motiv descrierea deterministă prevalează între bifurcaţiile succesive.

Atît fizica existenţei, cît şi fizica devenirii au căpătat dimensiuni noi în ultimii ani. Există oare o modalitate de a unifica cele două puncte de vedere ? Ea urma urmelor trăim într-o lume unică, ale cărei aspecte, oricît de diverse ar putea părea la prima vedere, trebuie să fie legate. Acesta este subiectul părţii a III-a.

PARTEA a IlI-a

PUNTEA DINTRE EXISTENTĂ ŞI DEVENIRE

CAPITOLUL 7

TEORIA CINETICĂ

Introducere

Relaţia dintre cele două domenii fundamentale ale fizicii teoretice — dinamica şi termodinamica — este poate problema cea mai incitantă ce urmează a fi tratată în această carte. Această problemă a fost subiect de discuţie încă de la formularea termodinamicii, cu o sută cincizeci de ani în urmă, şi s-au scris despre ea mii de articole. Relaţia menţionată implică sensul noţiunii de timp şi este de aceea de o importanţă crucială. Nu ne putem aştepta la o soluţie facilă a problemei, deoarece, dacă ar fi fost posibil, problema ar fi fost rezolvată de mult. Voi da argumente calitative pentru a justifica convingerea mea că am găsit acum o cale de a evita ceea ce cu mult timp în urmă păreau obstacole insurmontabile. Deoarece aici nu se vor da „dovezi", cititorul interesat trebuie să consulte o monografie în pregătire asupra acestui subiect (Prigo- gine, sub tipar)[§§§].

Voi începe cu teoria cinetică şi în special cu teorema *H,* a lui Boltzmann, care trebuie considerată o piatră de hotar pe drumul înţelegerii sensului microscopic al entropiei (pentru o prezentare a teoriei cinetice clasice, vezi Chapman şi Cowling, 1970).

De ce legea a doua l-a fascinat pe Boltzmann ? Ce l-a atras într-o asemenea măsură încît să-şi dedice aproape întreaga carieră înţelegerii şi interpretării ei ? în *Populare Schriflcn* (1905) el scria: „Dacă m-ar întreba cineva ce nume ar trebui să-i dăm acestui secol, aş răspunde fără ezitare că

§§§ **Mai multe detalii pot fi găsite în anexele la această carte.**

acest secol este secolul lui Darwin". Boltzmann era profund atras de ideea evoluţiei şi ambiţia lui a fost să devină ,,Darwin-ul" evoluţiei materiei.

Abordarea lui Boltzmann a avut un succes uluitor. Ea a lăsat o amprentă adîncă în istoria fizicii. Descoperirea cuantei de către Planck a fost un rezultat al abordării lui Boltzmann. împărtăşesc pe deplin entuziasmul cu care Schrodinger scria în 1929 că „linia lui (a lui Boltzmann) de gîndire se poate numi prima mea dragoste în ştiinţă. Nimeni altcineva nu m-a fermecat şi nu mă va fermeca în asemenea măsură". Cu toate acestea trebuie recunoscut că există dificultăţi serioase legate de abordarea lui Boltzmann. S-a dovedit foarte dificilă aplicarea acesteia, exceptînd gazele la concentraţii mici. Deşi teoria cinetică, modernă a fost cu totul încununată de succes în discutarea unor aspecte ale teoriei transportului, inclusiv vîscozitatea, conductivitatea termică etc., ea nu face deloc lumină în problema semnificaţiei microscopice a entropiei în sisteme dense. Chiar şi pentru gaze aflate la concentraţie redusă, după cum vom vedea, definiţia dată de Boltzmann entropiei se aplică numai pentru anumite condiţii iniţiale.

Tocmai din cauza acestor dificultăţi Gibbs şi Einstein au elaborat un tratament mult mai general, bazat pe teoria ansamblurilor, tratament care a fost descris în capitolele 2 şi 3. Tratamentul lor a fost însă esenţialmente limitat la sisteme în echilibru. Titlul complet al memoriului clasic al lui Gibbs este *Principiile elementare ale mecanicii statistice: o dezvoltare cu referinţă specială la fundamentele raţionale ale termodinamicii* (Gibbs, 1902). Această lucrare asupra termodinamicii (de echilibru) este departe de ambiţia lui Boltzmann de a deduce o teorie mecanică a evoluţiei materiei. Din cauza lipsei de succes în încercările de a aplica teoria ansamblurilor la situaţii de neechilibru (vezi paragrafele asupra entropiei lui Gibbs şi a teoremei lui Poincare-Misra, mai departe, în acest capitol), a prevalat ideea că, pentru a aborda neechilibrul, trebuie introduse aproximaţii suplimentare. Binecunoscutul exemplu al lui Gibbs cu amestecul cerneală-apă a fost menţionat în capitolul 1. Dar

această idee a „granulării grosiere", suplimentare nu a fost încununată de succes (deşi i-a atras pe mulţi fizicieni), deoarece s-a dovedit în final la. fel de dificil să se furnizeze o reţetă a „granulării grosiere" şi să se rezolve problema sensului microscopic al ireversibilităţii însăşi.

Astăzi înţelegem natura acestor dificultăţi ceva mai bine şi de aceea putem urma un drum astfel conceput, încît să le evite. Mai întîi, ar trebui să amintim că abordarea lui Boltzmann depăşeşte dinamica ; ea foloseşte un amestec remarcabil de concepte dinamice şi probabilistice. De fapt, ecuaţia cinetică a lui Boltzmann este premergătoare lanţurilor Markov, care au fost utilizate în modelarea ecuaţiilor chimice din capitolul 6.

în ale sale *Lecţii de termodinamică,* Poincare a discutat în detaliu relaţia dintre legea a doua şi dinamica clasică. Dar el nici nu l-a menţionat măcar pe Boltzmann ! Mai mult, concluzia lui este categorică: termodinamica şi dinamica sînt *incompatibile.* El şi-a bazat concluzia pe un articol scurt, pe care-1 publicase mai devreme (1889) şi în care dovedise că, în cadrul dinamicii hamiltoniene, nu poate exista nici o funcţie de coordonate şi impulsuri care să aibă proprietăţile unei funcţii Liapunov (vezi paragraful intitulat „Teorema Poincare-Misra", mai departe în acest capitol şi paragraful „Legea a doua a termodinamicii", în capitolul 1).

Aşa cum a arătat recent Misra, această concluzie rămîne valabilă chiar în cadrul teoriei ansamblurilor. Teorema Poincare-Misra este importantă, deoarece ne lasă numai două alternative posibile. Putem trage, împreună cu Poincare, concluzia că nu există o interpretare dinamică a legii a doua. în cazul acesta ireversibilitatea îşi are originea în ipoteze fenomenologice sau subiective suplimentare, în „greşeli". Dar atunci, cum putem explica tezaurul de rezultate şi de concepte importante care derivă din legea a doua ? **** într-un anume sens fiinţele vii,

**** **Referiţi-vă la discuţiile din capitolele 4 şi 5, care subliniază importanţa-» structurilor disipative pentru problemele biologice. Cum putem explica aceste rezultate,**

noi înşine, sîntem în acest caz „greşeli”.

Din fericire, mai există’şi o a doua alternativă. Poincare a încercat să asocieze entropia cu o funcţie de corelaţii şi impulsuri, dar şi această încercare a eşuat. Nu putem oare păstra ideea introducerii unei entropii microscopice, astfel îneît entropia macroscopică să fie medie adecvată a entropiei microscopice, realizînd astfel programul lui Poincare pe o altă cale ? Mecanica cuantică ne-a obişnuit să asociem *operatori* mărimilor fizice. Mai mult, am văzut că în abordirea ansamblurilor (vezi paragraful care tratează teoria ansamblurilor, din capitolul 2) evoluţia în timp este descrisă de *operatorul* Liouville††††. De aceea devine foarte tentant să încercăm să realizăm programul lui Poincare cu ajutorul unui operator asociat cu entropia microscopică (sau cu funcţiile Liapunov).

Această idee pare stranie la prima vedere sau, dacă nu, cel puţin un procedeu pur formal. Voi încerca aici să arăt că aceste afirmaţii nu sînt ade\ărate şi că ideea de a introduce un operator pentru entropia microscopică este dimpotrivă foarte simplă şi naturală. Trebuie să ne amintim că ideea unui operator al energiei (operatorul hamillonian $H_{„p,}$ la care ne-am referit în capitolul 3) înseamnă că nu putem asocia o valoare bine definită a energiei cu o funcţie de undă arbitrară, *dacă* aceasta *nu* se întîmplă să fie o funcţie proprie a $H_{„Pi}$ Similar, ideea unui operator al entropiei ar însemna că relaţia dintre funcţia de distribuţie p şi entropie ar trebui să fie mai subtilă decît s-a considerat înainte. Repet că în general, nu putem asocia o valoare bine definită a entropiei cu funcţia de distribuţie (sau cu o funcţie de p) decît dacă ea este o funcţie proprie a acestui operator.

După cum se va vedea, aceaslă relaţie mai rafinată între densitatea p şi entropie se aliniază cu ideea caracterului aleatoriu la nivel microscopic introdus în mecanica clasică prin conceptul de stabilitate slabă (vezi capitolul 2). De aceea putem

---

dacă legea a doua este (^aproximaţie? "

†††† **Am văzut deja că utilizarea operatorilor devine naturală ori de cîte ori abandonăm ideea de traiectorie (vezi anexele A şi B).’Ideea. operatorilor nu est^ cu certitudine, limitată la mecanica cuantică.**

prevedea că acest operator poate fi construit numai dacă conceptele fundamentale ale mecanicii clasice (sau cuantice), ca traiectoriile sau funcţiile de undă, corespund unor idealizări neobservabile. Ori de cîte ori este posibil să introducem un astfel de operator microscopic al entropiei, dinamica clasică devine o algebră de operatori necomutativi (întrucîtva ca mecanica cuantică). Este desigur o mare surpriză că o astfel de schimbare fundamentală în structura dinamicii ne poate fi impusă prin conceptul de ireversibilitate. în esenţă aceleaşi concluzii se aplică la mecanica cuantică, a cărei modificare fundamentală de structură va fi descrisă pe scurt în capitolul 8 şi anexa C.

Pe scurt, formularea obişnuită a mecanicii clasice (sau cuantice) a fost inclusă într-o structură teoretică mai vastă, care permite şi descrierea proceselor ireversibile. Este mulţumitor să constatăm că ireversibilitatea nu corespunde unei aproximaţii adăugate legilor dinamicii, ci unei lărgiri a structurii teoretice a acestora.

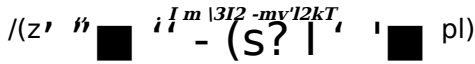
în acest cadru apare un nou tip de complementaritate între descrierea dinamică şi entropie. Se poate aştepta ca această complementaritate să existe numai dacă sistemul dinamic este suficient de „complex". Nimeni nu se poate aştepta la o comportare termodinamică a unui oscilator armonic simplu.

în acest capitol va fi discutată abordarea lui Boltzmann şi va fi prezentată teorema Poincare-Misra. Construcţia unei noi forme de dinamică clasică sau cuantică, care tratează explicit procesele ireversibile, va fi prezentată în capitolul 8.

Teoria cinetică a Iui Boltzmann

Cîţiva ani înainte de publicarea, în 1872, a articolului fundamental al lui Boltzmann *Noi studii asupra echilibrului termic între moleculele de gaz,* Maxwell deja studiase evoluţia funcţiei de distribuţie a vitezelor *f{r, v, t),* care dă numărul de particule care au la momentul *t* poziţia *r* şi viteza *v*

(Maxwell, 1867). (Pe baza funcţiei de distribuţie generală p, definită prin ecuaţia (2.8), / se obţine prin integrare peste toate coordonatele şi impulsurile, cu excepţia celor ale moleculei considerate). Maxwell a oferit argumente convingătoare că, pentru perioade lungi de timp, în gaze de concentraţie redusă, distribuţia de viteză ar trebui să tindă spre forma gaussiană,



în care *m* este masa moleculelor şi *T* temperatura (absolută) (vezi ecuaţia (4.1)). Aceasta este bine cunoscuta distribuţie a vitezelor, a lui Maxwell. Scopul lui Boltzmann era să descopere un mecanism molecular, care ar putea asigura valabilitatea distribuţiei maxwelliene a vitezelor pentru multă vreme. Punctul său de plecare îl constituie sistemele mari, cu multe particule. El a considerat natural ca, în mod similar cu situaţii din societate sau biologie, asemenea sisteme să focalizeze atenţia, nu asupra particulelor individuale, ci asupra evoluţiei unor grupuri

de particule, iar conceptele de probabilitate să fie utilizate în mod liber. El a descompus variaţiile în timp ale distribuţiei vitezelor în doi termeni, unul datorat mişcării particulei, iar celălalt ciocnirilor binare,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{curgere}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocniri}}. \qquad (7.2)$$

Nu există nici o dificultate în *explicitarea* termenului de curgere. Trebuie pur şi simplu să introducem hamiltonia- nul pentru particule libere, $H — p^2/2m$ şi să aplicăm ecuaţia (2.11). Atunci obţinem

$$= _ \, \S H _ \, \S p = _ \, v \, \mathbf{cf}, \qquad (7.3)$$

unde $v = p/m$ este viteza. Evaluarea termenului de ciocnire nu prezintă nici o problemă. Boltzmann a utilizat un raţionament asupra plauzibilităţii, foarte asemănător cu tipul de raţionamente introdus în teoria lanţurilor Markov, care au fost descrise în capitolul 5. Din punct de vedere istoric însă, teoria lui Boltzmann a precedat teoria lanţurilor Markov.

Aşa cum s-a procedat cu ecuaţia (6.8), Boltzmann a descompus variaţia în timp datorată ciocnirii într-un termen *de cîştig,* în care o particulă cu viteza *v* apare în punctul *r* (adică într-un element de volum în jurul punctului r), şi termeni de *pierdere,* în care o moleculă dispare din cauza ci ocnirilor. De aceea avem schema

$$\begin{array}{c} v', \quad \text{-+ } v, \text{ cîştig,} \\ v,\ v_x \text{ -» } v',\ v\{ \text{ pierdere.} \end{array} \qquad (7\text{-}$$

Frecvenţa acestor oscilaţii este proporţională cu numărul de molecule cu vitezele *v',* (sau *v, vj* ; adică (sau /(rO/fah))- După calcule elementare, se obţine contribuţia termenului de ciocnire (vezi Chapman şi Cowling, 1970),

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ciocniri}} = \int\int \mathbf{dcod\hat{}ct/V;} \qquad \mathbf{(7.5)}$$

Integrarea este efectuată atît peste factorii geometrici, care determină secţiunea eficace a ciocnirii *a,* cît şi peste viteza a uneia dintre

moleculele care participă la ciocnire. Prin adunarea ecuaţiilor (7.3) şi (7.5) se obţine celebra ecuaţie integro-diferenţială, a lui Boltzmann, pentru distribuţia vitezelor,

$$\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c}\cdot\nabla = \text{ţ f} \qquad \text{- /Al- } (^{7}\text{-}^{6})$$

După obţinerea acestei ecuaţii putem introduce mărimea *H* a lui Boltzmann,

$$H = \int dv f \log f, \qquad (7.7)$$

şi putem dovedi că

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \qquad (7.8)$$

ca rezultat al inegalităţii simple,

$$\log x - x + 1 \geq 0. \qquad (7.9)$$

Obţinem astfel o *funcţie Liapunov.* Diferenţa fundamentală dintre funcţia Liapunov obţinută aici şi cea considerată în capitolul 1, în paragraful despre legea a doua a termodinamicii, este că acum ea este exprimată prin distribuţia vitezelor şi nu prin cantităţi macroscopice ca temperatura.

Funcţia lui Liapunov atinge un minim cînd este satisfăcută condiţia

$$\log f + \log = \log f + \log /;. \qquad (7.10)$$

Această condiţie are o semnificaţie simplă, dacă este exprimată prin *invarianţii ciocnirii,* care sînt numărul de particule, cele trei impulsuri carteziene ale particulelor şi energia cinetică. într-o ciocnire aceste cinci mărimi se conservă. De aceea, log/ trebuie să fie o expresie liniară de aceste mărimi date şi, ignorînd impulsurile, care sînt importante numai dacă există mişcare ca un tot, ajungem imediat la distribuţia maxwelliană (formula (7.1)), în care, într-adevăr, log / este o funcţie liniară de energia cinetică mv^2ţ*2.*

Ecuaţia cinetică a lui Boltzmann este foarte complicată, deoarece conţine sub integrală produsul unor funcţii de distribuţie necunoscute. Pentru sisteme în vecinătatea echilibrului, putem scrie

$$f = /m\ (1 + <D) \qquad (7.11)$$

unde /<°) este distribuţia Maxwell, iar $ este considerată o cantitate mică. Obţinem atunci o ecuaţie liniară în care s-a dovedit a fi extrem de utilă în teoria transportului. O aproximaţie chiar şi mai grosieră a ecuaţiei lui Boltzmann constă în a înlocui întregul termen de ciocnire cu un termen de relaxare liniară şi în a scrie

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v\frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{f - f^{m}}{T} \qquad (7-$$

unde T este un timp de relaxare mediu, care dă ordinul de mărime al intervalului de timp necesar pentru a atinge distribuţia maxwelliană.

Ecuaţia lui Boltzmann a dat naştere la multe alte ecuaţii cinetice, care sînt valabile în condiţii similare (ciocniri între excitaţii în solide, plasme etc.). Mai recent, s-au sugerat chiar extinderi la sisteme dense. Aceste ecuaţii generalizate pentru medii dense nu admit însă o funcţie Liapunov şi legătura cu legea a doua se pierde.

Procedura de utilizare a tratamentului lui Boltzmann poate fi rezumată după cum urmează:

Dinamică

l

Ecuaţia cinetică („proces Markov'')

l

Entropie (prin intermediul lui *H)*

In anii din urmă s-au efectuat multe calcule numerice pentru a verifica prezicerile lui Boltzmann. De exemplu, mărimea *H* a fost calculată pe calculator pentru sfere rigide, bidimensionale (discuri rigide) pornind cu discuri în locuri ale reţelei cu distribuţie de viteză izotropă (Bel- lemans şi Orban, 1967). Rezultatele, prezentate în figura 7.1, confirmă predicţia lui Boltzmann.

Teoria lui Boltzmann a fost de asemenea utilizată în calcularea proprietăţilor de transport (viscozitate, conduc- tibilitate termică). Aceasta este marea realizare a metodelor concepute de Sydney Chapman şi David Enskog pentru rezolvarea ecuaţiei lui Boltzmann. în acest caz concordanţa a fost de asemenea cu totul satisfăcătoare (vezi Chapman şi Cowling, 1970 şi

Hirschfelder, Curtiss şi Bird, 1954).

De ce oare funcţionează metoda lui Boltzmann ? Primul aspect care trebuie considerat este presupunerea asupra *haosului molecular*. Aşa cum am discutat în capitolul 5, în paragraful dedicat cineticii chimice clasice, Boltzmann a calculat numărul *mediu* de ciocniri, neglijînd fluctuaţiile. Dar acesta nu este singurul element important. Dacă facem o comparaţie între ecuaţia lui Boltzmann şi cea a lui

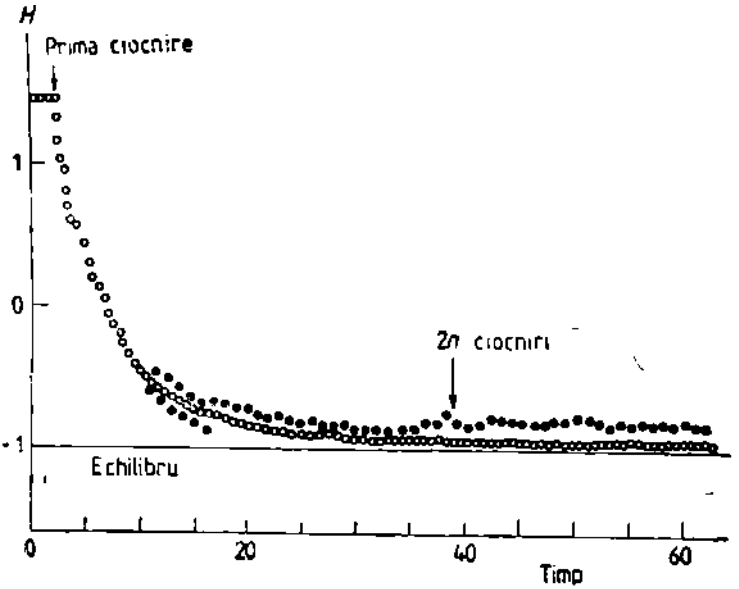


Fig. 7.1. Dependenţa lui H de timp (după Bellemans şi Orban, 1967).

Liouville (2.12), observăm că în ecuaţia lui Boltzmann simetria ecuaţiei lui Liouville este violată. Dacă schimbăm L -* —L şi t -> —t în ecuaţia lui Liouville aceasta rămîne invariantă. Putem schimba L -> — L, modificînd impulsul (sau viteza) p -> —p. Aceasta este o consecinţă a ecuaţiei (2.13). Privind ecuaţia cinetică a lui Boltzmann, sau versiunea simplă din ecuaţia (7.12), observăm că termenul de curgere îşi schimbă semnul cînd v este înlocuit cu —v, dar termenul de ciocnire rămîne invariant. Acest termen este *par* faţă de inversarea vitezei. Această afirmaţie este de asemenea adevărată pentru ecuaţia originală.a lui Boltzmann.

De aceea simetria termenului de ciocnire violează simetria a ecuaţiei lui Liouville. O trăsătură caracte
ristică a ecuaţiei lui Boltzmann este că ea posedă *un nou tip de simetrie,* o simetrie care nu apare în ecuaţia lui Liouville, nici în mecanica clasică, aici în cea cuantică. Pe scurt, evoluţia în timp conţine atît termeni impari, cît şi pari în L.

Acest fapt este foarte important. Numai termenul de ciocnire (care este par în *L)* contribuie la evoluţia funcţiei *H* a lui Liapunov. Putem spune că ecuaţia lui Boltzmann transpune în descriere microscopică (sau, mai exact, cinetică) distincţia termodinamică fundamentală dintre procesele reversibile şi cele ireversibile. Termenul de curgere corespunde unui proces reversibil, iar termenul de ciocnire unui proces ireversibil. Astfel, există o corespondenţă exactă între descrierea termodinamică şi cea a lui Boltzmann ; din nefericire, această corespondenţă nu este „dedusă" din dinamică, ci este postulată de la început (adică prin ecuaţia (7.2)).

O trăsătură surprinzătoare a teoremei lui Boltzmann este caracterul ei universal. Interacţiunea dintre molecule poate fi destul de diferită: putem considera sfere rigide, forţe contrale de respingere descrescînd conform unei legi polinomiale sau forţe de respingere şi de atracţie. Şi totuşi *independent* de interacţiunile microscopice, mărimea *H* are o formă universală. Vom reveni asupra interpretării acestei trăsături remarcabile în capitolul următor. Acum să ne :oncentrăm asupra unor dificultăţi legate de abordarea teoriei cinetice de către Boltzmann.

Corelaţiile şi entropia întineririi

S-a menţionat deja că, în ciuda succesului lor, ideile lui Boltzmann au întîlnit dificultăţi atît practice, cît şi teoretice. De exemplu, părea imposibilă extinderea construcţiei mărimii *H* la alte sisteme, ca de exemplu gaze dense sau lichide. Este uşor de văzut că dificultăţile practice şi teoretice sînt înrudite. Să ne concentrăm mai întîi atenţia asupra dificultăţilor teoretice. Ideile lui Boltzmann au întîmpinat de la început obiecţii puternice. Poincare a mers aşa de departe, încît a scris că nu poate recomanda studiul articolului lui Boltzmann, deoarece premisele lui Boltzmann sînt în conflict cu consideraţiile sale (Poincare, 1893) (vom reveni la punctul de vedere al lui Boltzmann mai departe în

acest capitol.)

Alte obiecţii au fost formulate sub formă de paradoxuri. Unul dintre ele a fost paradoxul recurenţei, al lui Ernst Zermelo, care se baza pe celebra teoremă a lui Poincare, care afirmă că „pentru aproape toate stările iniţiale o funcţie arbitrară din spaţiul fazelor va lua valoarea iniţială infinit de des, în limitele unei erori arbitrare, cu condiţia ca sistemul să rămînă într-o parte finită a spaţiului fazei. Prin urmare, se pare că ireversibilitatea este incompatibilă cu validitatea acestei teoreme" (Pentru bibliografie asupra paradoxurilor, vezi Chandrasekhar, 1943.) După cum s-a arătat recent, mai ales de către Joel Lebowitz (vezi Rice, Freed şi Light, 1972), obiecţia lui Zermelo nu este justificată, deoarece teoria lui Boltzmann se ocupă de funcţia de distribuţie *f,* pe cînd teoria lui Poincare se referă la traiectorii individuale.

Atunci ne putem întreba: de ce să introducem un formalism al funcţiei de distribuţie ? Pentru dinamica clasică ştim deja răspunsul (vezi capitolul 2). Cînd ne ocupăm de stabilitate slabă, ca în sistemele cu amestecare sau în sisteme dinamice care prezintă catastrofa lui Poincare, nu putem efectua tranziţia de la funcţia de distribuţie statistică la o traiectorie bine definită. (Pentru mecanica cuantică, vezi anexa C.)

Acest fapt este foarte important: pentru un sistem dinamic *oarecare* nu ştim niciodată exact condiţiile iniţiale şi deci nici traiectoria. Totuşi tranziţia de la funcţia de distribuţie în spaţiul fazelor la traiectorie corespunde unui proces bine definit de aproximaţii succesive. Pentru sisteme care prezintă „stabilitate slabă" nu există nici un proces de aproximaţii succesive şi conceptul de traiectorie corespunde unei idealizări dincolo de cea care poate fi obţinută din experienţe, indiferent de preci/ia lor.

Altă obiecţie serioasă se bazează pe paradoxul reversibilităţii, al lui Joseph Loschmidt: deoarece legile mecanicii sînt simetrice faţă de inversarea *t -» — t,* fiecărui proces îi corespunde un proces cu timpul inversat. Acest paradox pare de asemenea în contradicţie cu existenţa proceselor ireversibile.

Este oare paradoxul lui Loschmidt justificat ? Este uşor să-l testăm cu ajutorul unei experienţe pe calculator. Andre Bellemans şi John Orban (1967) au calculat mărimea *H* a lui Boltzmann pentru sfere bidimensionale rigide (discuri rigide). Ei au început cu discuri situate în puncte ale reţelei şi cu distribuţie izotropă de viteze. Rezultatele sînt prezentate în figura 7.2.

Observăm că, într-adevăr, entropia (adică minus *H)* întîi descreşte după inversia vitezei. Sistemul se abate de la echilibru pe o perioadă variind de la cincizeci la şaizeci de ciocniri (ceea ce ar corespunde într-un gaz cu concentraţie scăzută la aproximativ IO"^{6} secunde).

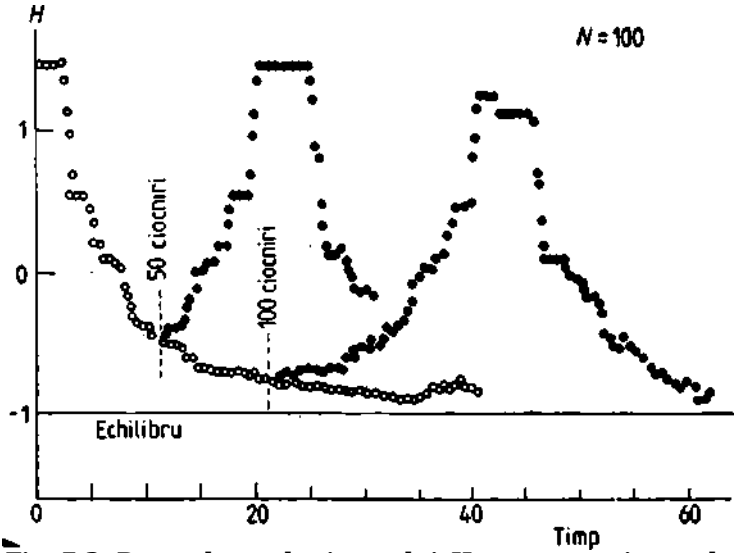


Fig. 7.2. Dependenţa de timp a lui *H* pentru un sistem de 100 discuri cînd vitezele se inversează după 50 de ciocniri (puncte albe).100 de ciocniri (puncte negre). (După Bellemans şi Orban, 1967).

Situaţia este asemănătoare în experienţe cu ecou de spin şi ecou de plasmă. Pentru perioade limitate poate fi observată o comportare anti-Boltzmann în acest sens. Toate acestea arată că ecuaţia lui Boltzmann nu este totdeauna aplicabilă. Paul şi Tatiana Ehrenfest au remarcat că ecuaţia lui Boltzmann nu poate fi corectă *atît* înaintea, *cit 'si* după inversia vitezelor (vezi Ehrenfest şi Ehrenfest, 1911).

Punctul de vedere al lui Boltzmann era că, într-un anume sens, situaţiile fizice pentru care ecuaţia cinetică (ecuaţia (7.6)) este valabilă sînt considerabil mai frecvente. Este greu de acceptat acest punct de vedere, deoarece astăzi putem realiza experienţe atît pe calculator, cît şi în laborator în care ecuaţia sa cinetică *să nu fie valabilă,* cel puţin pe durate limitate.

Ce se poate conchide din faptul că există situaţii pentru care ecuaţia cinetică este valabilă şi altele pentru care nu este ? Acest fapt exprimă oare o

limitare a interpretării statistice pe care Boltzmann a dat-o entropiei sau un insucces al legii a doua pentru o anume clasă de condiţii iniţiale?

Situaţia fizică este- destul de clară: inversia vitezei creează corelaţii între particule care pot fi în domeniul macroscopic‡‡‡.. Particulele care se ciocnesc la momentul *t*| trebuie să se ciocnească din nou la momentul *2t₀* —Se poate aştepta ca aceste corelaţii anormale să dispară în timpul perioadei de la t_0 la 2/₀, după care sistemul să revină la o comportare „normală".

Pe scurt, producţia de entropie poate fi asociată în intervalul de la 0 la t_0 cu „maxwellizarea" distribuţiei de viteze, pe cînd în perioada de la t_0 la 2/₀ trebuie asociată cu slăbirea corelaţiilor anormale.

Astfel, insuccesul abordării lui Boltzmann în tratarea unei astfel de situaţii poate fi uşor explicat. Avem nevoie de o expresie statistică a entropiei, care să depindă *explicit* de corelaţii. Să ne ocupăm pe scurt de evoluţia mărimii *H,* în ipoteza că am putea construi o funcţie Liapunov care să conţină şi corelaţiile (vezi Prigogine şi alţii, 1973).

De exemplu să considerăm mărimea pozitivă

$$Q = J\, p^2 d/>d? > 0, \qquad (7.13)$$

în care integrăm peste întreg spaţiul. în mecanica cuantică mărimea, echivalentă ar fi în concordanţă cu ecuaţiile (3.29) şi (3.31'),

$$£1 = Trp+p = \underset{nn'}{} £3 <^{w} I P I ^{w'}>^{+} <^{w'} i P I ^{w}> =$$

$$= 23\ i<« i p i «> !^2 + 231 <^{w} i p i ^{n'}> i^2 = \qquad (7\text{-}i4)$$

$$= \underset{n}{F} (\text{termeni diagonali})^2 + \underset{njtn'}{53} (\text{termeni nediăgonali})^2,$$

unde (vezi ecuaţia (3.31")

$$Trp = \underset{n}{£}<«|p|«> = 1\text{-} \qquad (7\text{-}15)$$

---

‡‡‡ **Aceste corelaţii „anormale" au, de asemenea, proprietatea că există înainte de ciocniri, pe cînd corelaţiile normale sînt produse prin ciocniri.**

Asociem termenii diagonali | p | *n)* cu probabilităţile (adică ecuaţia (3.31”) şi cei nediagonali cu corelaţiile.

O funcţie Liapunov de forma (7.13) şau (7.14) ar încorpora intr-adevăr corelaţii şi ar depăşi abordarea lui Boltz-

mann, care se ocupă numai de probabilităţi. Putem adăuga că existenţa unei funcţii Liapunov de tipul (7.14) ar fi deosebit de rezonabilă, deoarece, dacă ţinem seama de ecuaţia (7.15), minimul lui £2 ar fi atins cînd toate elementele diagonale ale lui p sînt egale (şi suma lor egală cu unitatea), iar toate elementele nediagonale se anulează. Aceasta este situaţia descrisă de *probabilităţi egale* şi *faze aleatorii.* Am ajunge atunci la o situaţie cu totul asemănătoare ansamblului microcanonic, discutată în capitolul 2, în care toate stările au aceeaşi probabilitate pe suprafaţa de energie.

Ce s-ar întîmpla dacă efectuăm experienţe de inversie a vitezei folosind expresia (7.14)? Rezultatul la care ne putem aştepta este reprezentat în figura 7.3 (pentru o discuţie detaliată vezi Prigogine şi colab., 1973). Să presupunem că pornim numai cu elementele diagonale din matricea densităţii (care corespunde cu condiţia iniţială fără corelaţii). Apoi continuăm pînă la momentul t_0. în acest interval de timp avem o evoluţie întru totul asemănătoare cu cea descrisă de ecuaţia lui Boltzmann (vezi fig. (7.2)) şi £2 descreşte în urma ciocnirilor. La t_Q obţinem o inversare a vitezei. Aceasta corespunde introducerii elementelor nediagonale în matricea densităţii, deoarece astfel de elemente corespund corelaţiilor. De aceea în acest punct £2 va creşte (vezi expresia (7.14)); de la t_0 la $2^\wedge_0$ £2 descreşte din nou din cauza extincţiei cprelaţiilor anormale. La momentul $2/_0$ sistemul este în aceeaşi stare în care fusese la t_0. Cu alte cuvinte, am refăcut starea iniţială pe seama „producerii de entropie", care este acum pozitivă pe

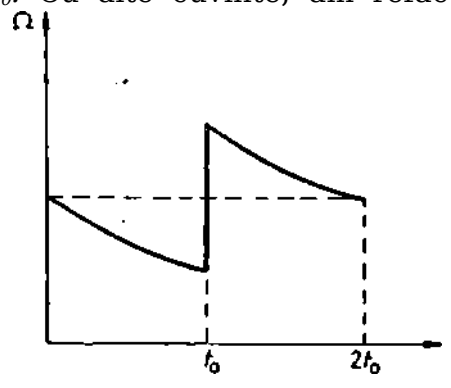


Fig. 7.3. Dependenţa de timp a lui fi în experienţa de inversie a vitezei. Vitezele sînt inversate la momentul t_a.

durata întregii evoluţii temporale a sistemului. Nu mal există nici o perioadă a sistemului care să corespundă unei „comportări anti-termodinamice". Creşterea de la momentul t_0 nu contrazice această afirmaţie. La acest moment sistemul nu este închis, inversia vitezei corespunzînd unei curgeri de entropie (sau de „informaţie") care conduce la o creştere. Această comportare contrastează cu cea a mărimii H a lui Boltzmann, în care evoluţia „termodinamică" de la 0 la t_0 este urmată de una anti-termodinamică de la t_0 la $2/_0$ (vezi fig. 7.2).

în rezumat, putem spune că am realizat un *ciclu* de întinerire, dar, ca şi în viaţa reală, întinerirea cere un preţ. Aici, preţul este producerea totală de entropie în perioada de • la 0 la $2/_0$. Putem într-adevăr construi o funcţie asemănătoare cu Q care se ţină seama de corelaţii ? Aceasta este întrebarea fundamentală.

Entropia Gibbs

După cum tocmai am arătat,. dorim să construim o funcţie Liapunov de tipul reprezentat de expresiile (7.13) sau (7.14). Să vedem dacă se poate realiza aceasta folosind ecuaţia lui Liouville. Calculul este simplu, în special pentru sisteme clasice, deoarece atunci putem obţine (folosind ecuaţia (2.13)) care este uşor de verificat prin integrare parţială. Acest rezultat este independent de funcţionala specială (expresia (7.13)). Am fi putut de asemenea considera

$$\sim \text{™} = -\text{j}\ ?(L_?)dpdq =$$

$$\int \rho \left[\frac{\partial H}{\partial p} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right] \mathrm{d}p\mathrm{d}q = 0, \qquad (7.1$$

$$\mathrm{Q} = \mathrm{p} \log \mathrm{p}\ dpdq \qquad (7.16')$$

sau orice altă funcţională „convexă" de p. încercarea de a evita dificultăţile schemei lui Boltzmann, considerînd funcţia de distribuţie completă p în locul distribuţiei vitezelor /, nu a

reuşit. De aceea Gibbs a recurs, aşa cum am arătat în capitolul 1, la nu „punct de vedere subiectivist asupra ireversibilităţii", ca o iluzie datorată imperfecţiunii organelor de simţ ale observatorului. (Pentru o interpretare recentă a acestui punct de vedere vezi Uljenbeck în Mehra, 1973.) în orice, caz, din punctul de vedere adoptat în această carte rezultatul negativ, exprimat de ecuaţia (7.16), poate fi cu greu o surpriză: teoria ansamblurilor diferă de dinamică prin faptul că „ignorarea" condiţiilor iniţiale este încorporată în funcţia de distribuţie p. Dar acesta nu poate fi *singurul* motiv pentru care poate fi construită ireversibilitatea exprimată prin funcţia Liapunov. Cu certitudine sînt necesare condiţii suplimentare, ca de exemplu stabilitatea slabă.

în plus, nu ne putem aştepta ca ecuaţia Liouville (2.12) să conducă la o funcţie Liapunov *universală,* fie ea dată de expresiile (7.13) sau (7.16').

Să considerăm, în locul ecuaţiei Liouville, un sistem de ecuaţii liniare ordinare,

$$\frac{dx}{<1/} , — = .4x.$$

Aici, de asemenea, ne putem întreba dacă există o funcţie Liapunov asociată cu acest sistem de ecuaţii. Această problemă este discutată în toate tratatele care se ocupă cu metoda Liapunov de a studia stabilitatea soluţiei ecuaţiilor diferenţiale (Minorski, 1962). în general, se consideră o formă pătratică cum ar fi

$$£1 = x\text{-}Bx = HByXjXj.$$

Dacă £2 este într-adevăr o funcţie Liapunov, elementele termenului *B* vor depinde în general de coeficienţii *A* ai ecuaţiilor diferenţiale.

Similar, ne aşteptăm ca în cazul în care există o funcţie Liapunov asociată cu dinamica (adică cu ecuaţia Liouville), aceasta să fie o funcţională a procesului dinamic implicat (inclusă în operatorul L). O formă universală poate rezulta numai într-o etapă ulterioară, printr-o schimbare convenabilă de coordonate. înainte de a ne ocupa de aceste probleme, să introducem teorema Poincare-Misra.

Teorema Poincare-Misra

Aşa cum s-a menţionat mai sus, în acest capitol, Poincare a ajuns la concluzia că dinamica şi termodinamica nu pot fi reconciliate. într-un anumit sens, aceasta

este o consecinţă directă a teoremei recurenţei: ,,o funcţie din spaţiul fazelor va relua de un număr infinit de ori valoarea sa iniţială". De aceea ea nu se poate comporta monoton crescător, aşa cum ar cere legea a doua. Dar luînd o medie adecvată cu funcţiile de distribuţie, această situaţie se poate schimba. Baidyanath Misra (1978) a arătat că nu se modifică concluziile lui Poincare.

Teorema Poincare-Misra va fi prezentată astfel incit să fie direct legată de ecuaţia (7.13). Observaţi că putem scrie această ecuaţie astfel :

$$£1 = (\quad p(0)]\,[c^{-i(L}\,p(0)]\,d/>d? =$$

$$= [\,\dot{p}\hat{}c\hat{}LC\text{-}\hat{}\,p(0)\,J\,dpdq = \int_{C} p^2(0)\,dpdq, \qquad (7.17)$$

unde am folosit ecuaţia (2.12') şi faptul că L este un operator hermitic (vezi ecuaţia (2.13)). Recuperăm astfel faptul că £2 este independentă de timp. Acum căutăm o formă mai generală, ca de exemplu

$$£2 = \$\, p(t)Mp(t)dpdq > 0, \qquad (7.18)$$

cu

$$M>0. \qquad (7.19)$$

Pentru a face expresia (7.18) o funcţie Liapunov, presupunem că derivata D în raport cu timpul a lui M este negativă (sau zero),

$$\frac{}{dz} = D \quad <0. \qquad (7.20)$$

Utilizînd ecuaţiile (2.5) şi (2.13) putem scrie

$$\frac{}{dz} = iLM. \qquad (7.21)$$

Acum este uşor să arătăm că condiţia (7.20) nu poate fi satisfăcută decît dacă D — 0 peste tot, dar atunci £1 nu este o funcţie Liapunov, dacă M este o funcţie de coordonate şi impulsuri. Să considerăm derivata în raport cu timpul a lui £2,

$$p(0)V_t\text{-}\text{“}\qquad \left.\right]$$

$$\text{- —i J } e\sim^{iIL}\,p(0)\ (LM - ML)c^{-iIL}\,p(O)dpdq = \qquad (7.22)$$

$$= \quad p(0)Dc'^{iL}\,p(O)dpdq$$

Considerăm acum cazul corespunzător unui ansamblu la echilibru (vezi paragraful intitulat „Operatori”, din capitolul 2) : ansamblu microcanonic = capi- p(0) = pe care îl normăm la unitate. Atunci, prin definiţie,

$$' p(Z) = {}_{P}(0) = p(0) \qquad (7.24)$$

şi, deoarece echilibrul a fost atins, impunem condiţia

$$\hat{}- = Cp(O)Z»p(O)d/>d_{?} = O. \qquad (7.25)$$

Toate acestea rămîn valabile cînd *M* (şi *D)* sînt operatori sau funcţii obişnuite de coordonate şi impulsuri. în cazul în care sînt funcţii, putem face un pas înainte şi înlocui pe p(0) din ecuaţia (7.25) prin valoarea sa, care este constantă şi o alegem egală cu unitatea. Atunci ecuaţia (7.25) se reduce la

$$\frac{d\Omega}{dt} \coloneqq \int D\dot{q}pdq = 0. \qquad 1(7\text{-}25')$$

Dar, dată fiind expresia (7.20), rezultă că $D = 0$ peste toată suprafaţa microcanonică şi Q nu poate fi o funcţională Tiapunov. Această demonstraţie poate fi extinsă la funcţionale convexe generale. De aceea, revenim la concluzia lui Poincare: entropia *microscopică* (sau funcţionala Liapunov) nu poate fi o funcţie obişnuită de variabile de fază. Dacă există, ea nu poate fi decît un *operator.* Atunci ecuaţia (7.25) poate într-adevăr fi satisfăcută cerînd numai ca Dp(0), pentru p(0) = constant, să fie o funcţie proprie a lui *D* corespunzînd unei valori proprii nule. Dar atunci introducerea ireversibilităţii cere o generalizare a cadrului conceptual al dinamicii 1

O nouă complementaritate

Am arătat nu numai că funcţionala de forma (7.13) nu poate fi utilizată pentru definirea unei funcţionale Liapunov — aceasta este o consecinţă

directă a ecuaţiei Liouville — dar şi că funcţionale mai generale ca cele de forma (7.18) sînt de asemenea excluse dacă mărimea ***M*** corespunzătoare „entropiei microscopice" este o funcţie de coordonate şi impulsuri.

Trebuie subliniat că recurgerea la condiţii iniţiale speciale, „improbabile" nu ne-ar fi de mare ajutor. *Presupunem* valabilitatea legii a doua ca exprimată de funcţia Liapunov. Putem introduce o afirmaţie mai generală, renunţînd la creşterea *monotonă* a entropiei. Dar atunci sîntem pierduţi, deoarece distincţia dintre procese reversibile şi ireversibile ar trebui înlocuită cu una nouă, pe care în prezent nu o putem formula clar. De aceea se pare că revenim la dificultăţile menţionate în capitolul 1. Trebuie oare să privim ireversibilitatea ca pe o aproximaţie sau ca pe o proprietate pe care noi observatorii o introducem într.$_{o}$ lume reversibilă? Din fericire aceasta nu este o consecinţă inevitabilă a teoremei Poincare-Misra. Aşa cum am explicat deja, de la apariţia mecanicii cuantice ne-am obişnuit să introducem în fizică un obiect nou, *operatorii* (vezi capitolele 2 şi 3). De aceea este tentant să considerăm o funcţională Liapunov de forma (7.17), dar cu *AI* definit ca „operator al entropiei" microscopice, care *nu comută* cu operatorul Liouville *L.* Comutatorul

$$—i(LM - ML) = 1)\hat{}0 \qquad (7.27)$$

defineşte atunci „producţia microscopică de entropie". Aceasta conduce însă la o nouă formă de complementaritate.

Conceptul de complementaritate^{t} a fost introdus în capitolul 3. Am văzut că în mecanica cuantică poziţia şi impulsurile sînt reprezentate de operatori necomutativi (relaţiile de incertitudine ale lui Heisenberg). Acest fapt poate fi privit ca un exemplu pentru principiul de complementaritate al. lui Bohr: există în mecanica cuantică observabile ale căror valori numerice nu pot fi determinate simultan. Astfel, avem de asemenea o nouă formă a complementarităţii — o formă ce se află între descrierea dinamică şi cea termodinamică. Posibilitatea existenţei unei astfel de complementarităţi a fost menţionată explicit de

Bohr şi este confirmată de abordarea aleasă aici. Fie considerăm funcţiile proprii ale operatorului Liouville pentru a determina evoluţia dinamică a sistemului, fie considerăm funcţiile proprii ale lui *AI,* dar nu există funcţii proprii comune ale celor doi operatori necomutativi *L* şi *M.*

Ce înseamnă *AI* considerat ca operator ? Mai întîi înseamnă că există proprietăţi suplimentare care *nu* sînt incluse în

descrierea dinamică. Chiar dacă cunoaştem funcţiile proprii şi valorile proprii ale lui *L, nu putem* atribui o valoare bine definită lui *M.* Astfel de proprietăţi suplimentare pot proveni numai dintr-un fel de caracter aleatoriu al mişcării.

Am văzut deja în capitolul 2 că există o ierarhie a sistemelor dinamice cu proprietăţi stochastice din ce în ce mai puternice. Am văzut că în sistemele ergodice mişcarea poate fi foarte linir (vezi paragraful intitulat „Sisteme ergodice", din capitolul 2), dar lucrurile se schimbă cînd se introduc condiţii mai restrictive. Să considerăm un sistem dinamic aflat iniţial (la momentul /$_0$) în regiunea *X* a spaţiului fazelor. Să presupunem că la momentul t_0 T el se află fie în regiunea *Y,* fie în regiunea *Z* (vezi fig. 7.4,a). Cu alte cuvinte, dacă ştim că la t_0 sistemul se află în regiunea *X,* putem calcula numai *probabilitatea* ca el să ajungă fie în *Y,* fie în *Z* la timpul t_0 + T. Aceasta nu dovedeşte că există vreun „caracter aleatoriu fundamental" asociat cu mişcarea. Pentru a investiga acest aspect reducem dimensiunea regiunii *X,* ceea ce are ca urmare fie că pentru o dimensiune iniţială suficient de mică *toate* părţile se vor afla mai tîrziu în „aceeaşi" regiune, de exemplu V (vezi fig. 7.4,b) fie că persistă situaţia din figura 7.4,a *indiferent* de dimensiunea regiunii *X.* Cazul al doilea corespunde precis condiţiei „stabilităţii slabe" : fiecare regiune, indiferent de dimensiunea ei, conţine diferite tipuri de traiectorii, iar tranziţia la o traiectorie unică devine ambiguă.

Exemplul nostru este într-o oarecare măsură simplificat: cerinţele noastre sînt satisfăcute dacă fiecare element de fază este suficient de „distorsionat" o dată cu trecerea timpului. De exemplu, în figura 7.4,c fluidul fazelor, ini-

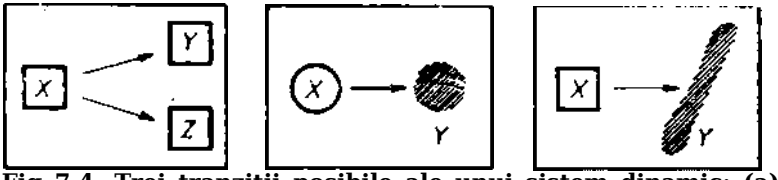


Fig 7.4. Trei tranziţii posibile ale unui sistem dinamic: (a)

tranziţia dintre o regiune *X* din spaţiul fazelor la timpul l_0 şi una dintre cele două regiuni *Y şi* Z la un timp ulterior, r; (b) un singur tip de tranziţie de la A la *Y* ; (c) distribuţia fluidului fazelor concentrat, iniţial în regiunea *X* de-a lungul unu[5] filament lu"

ţial concentrat în regiunea *X,* este distribuit după un timp de-a lungul filamentului Y. Din nou conceptul de traiectorie devine ambiguu, dacă această dimensiune se păstrează independent de dimensiunea regiunii *X.*

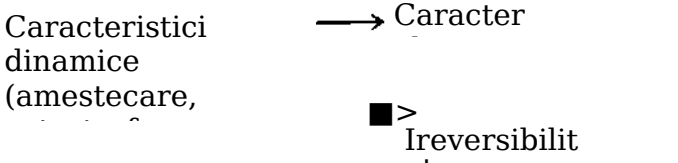
Tocmai în astfel de situaţii ne putem aştepta să existe un operator al entropiei microscopice. După cum vom vedea în capitolul 8, această speranţă este îndeplinită: operatorul *M* poate într-adevăr fi construit pentru sisteme care prezintă fie amestecare (ori o condiţie mai puternică) fie o catastrofă Poincare.

în ciuda diferenţei fundamentale între raţionamentele noastre, conceptul de ireversibilitate, la care am ajuns aici, este, în esenţă, foarte asemănător cu cel propus de Boltzmann. Ireversibilitatea este *manifestarea la scară macroscopică* a „caracterului aleatoriu" existent la *scară microscopică.*

Pentru exemple ca cele tocmai discutate (adică cele ilustrate în Jigura 7.4) putem merge chiar mai departe şi asocia sistemului un nou tip de timp — un operator timp, *T,* legat strîns de *M.* Deoarece acest 7' este un operator, el are ca valori proprii vîrstele posibile ale sistemului (vezi şi anexa A). O distribuţie iniţială dată p poate fi în general descompusă în membri avînd vîrste diferite şi evoluînd diferit.

Aceasta este probabil cea mai surprinzătoare concluzie care se poate trage din această carte: deşi în fizică timpul a fost întotdeauna doar o marcă asociată cu traiectoriile sau cu pachetele de unde, aici timpul iese la iveală cu un sens complet nou, asociat cu evoluţia. Vom reveni la această idee în capitolul 8 şi 9.

Ar trebui arătat că, deşi pentru Boltzmann ireversibilitatea era o consecinţă a haosului molecular „suprapus" peste ecuaţiile dinamicii, noi urmărim numai o abordare pur dinamică. Caracterul alealoriu şi ireversibilitatea sînt *ambele* consecinţe ale structurii ecuaţiilor de mişcare. Un exemplu : în mecanica clasică avem



Contrar <11 ceea ce Boltzmann a încercat să arate, nu există nici o ,.deducere" a ireversibilităţii din caracterul aleatoriu — aceste concepte sînt doar veri primari!

Capitolul 8 va trata mai întîi consecinţele existenţei operatorului *M* şi a funcţiei lui' Liapunov *L.* Construcţia acesteia din urmă va fi considerată pe scurt, după care se vor da cîteva exemple.

CAPITOLUL 8

TEORIA MICROSCOPICĂ A PROCESELOR IREVERSIR1LE[§§§§]

(

Ireversibilitatea şi extinderea formalismului mecanicii clasice şi al celei cuantice

Am văzut în capitolul 7 că ipoteza minimă", necesară pentru introducerea ireversibilităţii în mecanica clasică, este lărgirea conceptului de observabile clasice: în locul funcţiilor de coordonate şi.impulsuri s-a introdus un *operator M.* Aceasta - înseamnă că dinamica clasică nu mai constă din studiul.! orbitelor; ea devine mai curînd un studiu al evoluţiei în timp a unor funcţii de distribuţie.

Situaţia este întrucîtva similară în mecanica cuantică. Nu există nici o modalitate de a introduce un operator de tipul lui J7 în cadrul evoluţiei reversibile a funcţiilor de undă, descrisă de ecuaţia lui Schrodinger (3.17) (vezi anexa C). -

De aceea ca şi în mecanica clasică, trebuie să ne îndreptăm atenţia către teoria ansamblurilor (vezi capitolul 3) şi să utilizăm versiiiiiea cuantică a teoremei lui Liouville (3.36). Mai mtilt," în mecanica ' cuantică trebuie să facem o distincţie între operatori,' care acţionează asupra funcţiilor de undă, şi „Superoperatori", care acţionează asupra operatorilor" (sau* matricelor). De exemplu, operatorul Liouville *L* acţionează asupra matricei densităţii p (vezi ecuaţiile (3.35) şi (3.36)) şi este deci un superope- rator. ; ,

Operatorul entropiei *M* din mecanica cuantică este de asemenea un superoperatdr, deoarece acţionează asupra matricei densităţii. Dar el diferă fundamental de operatorul Liouville *L* din cauza

§§§§ **Acest capitol este cel mai specfalizat'din carte. Cititorul nepregătit poate găsi un rezumat mai accesibil in capitolul 9.**

diferenţei între stări pure şi amestecuri, introduse în capitolul 3 (vezi ecuaţiile (3.30) şi (3.32)). Operatorul *L,'* descris în detaliu în anexa C, este un superoperator „factorizabil", ceea ce înseamnă eă atunci cînd acţionează asupra lui p ce corespunde unei stări pure (adică unei funcţii de undă bine definite), sistemul rămîne într-o stare pură, adică este reprezentat de o funcţie de undă bine definită. Acest punct de vedere concordă cu ecuaţia lui Schrodinger (3.17), conform căreia o funcţie de undă evoluează în timp spre altă funcţie de undă. Pe de altă parte, *M nu* este „factorizabil" ; el nu păstrează deosebirea dintre stări pure şi amestecuri. Cu alte cuvinte, deosebirea dintre stări pure şi amestecuri se pierde pentru sistemele în care apar procese ireversibile, descrise de o funcţie Liapunov. Aceasta nu înseamnă că ecuaţia lui Schrodinger devine eronată — după cum nici ecuaţiile lui Hamilton din mecanica clasică nu devin eronate —, dar distincţia dintre stări pure şi amestecuri (sau dintre funcţii de undă şi matrice de densitate) dispare.

' Cînd *M* se poate introduce, putem proceda ca în mecanica clasică. Ca de obicei, integrarea peste spaţial fazelor este înlocuită ca operatorul „urmă" (vezi ecuaţia 3.32)) şi expresia (7.18) devine

$$Q = Trp + Afp > 0, \qquad (8.1)$$

cu

$$\frac{d\Omega}{} \leqslant 0.$$

Din nou, nu este întotdeauna posibil să găsim un operator *M* astfel încît cele două inegalităţi precedente să fie satisfăcute. Dacă hamiltonianul are un spectru discret, mişcarea funcţiei de undă (sau a lui p) este periodică. De aceea, existenţa unui spectru continuu este o condiţie necesară.

Descrierea în detaliu a teoriei microscopice a proceselor ireversibile depăşeşte scopul acestei cărţi. Aici obiectivul este pur şi simplu de a-1 ajuta pe cititor să înţeleagă sensul fizic al conceptelor implicate. Mai întîi, vom stabili legătura dintre existenţa unei funcţii Liapunov (ca de exemplu

(expresia (8.1)) şi abordarea lui Boltzmann, iar apoi vom considera citeva aplicaţii la nivel calitativ. Am văzut de asemenea în capitolul 3 că mecanica cuantică convenţională a dus la probleme nerezolvate, pe larg discutate în prezent. Aceste probleme pot fi privite într-o nouă perspectivă o dată ce ireversibilitatea este încorporată firesc în descrierea dinamică.

O nouă teorie a transformării

Să presupunem că am putea construi un operator *M* pentru mecanica clasică sau cuantică astfel incit expresia (7.18) sau (8.1) să reprezinte o funcţie Liapunov. Ne-am afla încă departe de ideile lui Boltzmann, deoarece aceste funcţii Liapunov implică operatorul *M,* care depinde de „dinamica" sistemului. Din contra, funcţia *H* a lui Boltz- mann (ecuaţia (7.7)) este universală. Este remarcabil că putem utiliza pe *M* pentru a genera noi descrieri nehamil- toniene ale dinamicii. In ca'drul acestor noi descrieri putem recupera ideea unei mărimi „universale" *H.* într-adevăr, pentru a ne apropia mai mult de ideile lui Boltzmann, să reprezentăm operatorul entropiei *M* ca produsul dintre un operator *T* şi conjugatul său hermitic $7'^{+}$. Această reprezentare este -întotdeauna posibilă, deoarece *M* este pozitiv *(T* este „rădăcina pătrată" a lui Jf). Putem scrie deci

$$M = T+T. \qquad (8.2)$$

Păstrînd notaţia folosită în publicaţii anterioare (de exemplu, Prigogine şi alţii, 1978) scriem, în loc de *T*

$$A^{-1} = Ţ. \qquad (8.3)$$

Substituţia definiţiilor (8.2) şi (8.3) în expresia (8.1) ne dă, dacăutilizăm si definiţia hermicităţii (vezi definiţiile (3.11)şi (3.34"),' ' .

$$Q = Trp+p, \qquad (8.4)$$

cu noua densitate de transformare p, definită prin

$$P = A-'p. \qquad (8.5)$$

Aceasta este un rezultat foarte interesant, deoarece expresia (8-4) este de acelaşi tip cu cea pe care am încercat s-o deducem din expresia (7.14), pentru a

descrie experimentul de inversie a vitezelor. Observăm că această formă a funcţiei Liapunov poate exista numai într-o *nouă* reprezentare, obţinută din precedenta prin transformarea (8.5). Orice referinţă explicită la operatorul *M* din expresia (8.1) a dispărut prin transformare. Definiţia unei funcţii Liapunov nu este unică. Cînd expresia (8.4) este o funcţie Liapunov, toate funcţionalele convexe de p, ca de exemplu

x. $^{Q} = {}^{Tr}P\ ]°g\ P-$

sînt de asemenea funcţii Liapunov (vezi anexa A, în care se arată că p satisface condiţia unui proces Markov).

Avem de a face cu o expresie care, ca şi mărimea *H* a lui Boltzmann (expresia (7.7)), depinde numai de descrierea statistică a sistemului. Dacă cunoaştem starea sistemului, dată de p, îl putem evalua pe Q. Acea stare particulară p care conduce la un minimum al lui Q acţionează ca un atractor pentru celelalte stări. De aceea există o legătură strînsă între existenţa operatorului *M* şi teoria transformării care implică operatorul A (vezi definiţia (8.5)).

Să reconsiderăm proprietăţile formale ale transformării expresiei (8.1) în expresia (8.4) (pentru detalii, vezi Pri- gogine, în pregătire). Mai întîi scriem ecuaţiile de mişcare în noua reprezentare. Luînd în considerare definiţia (8.5;, obţinem

$$i = <Dp, \qquad (8.6)$$
$$\boldsymbol{dt}$$

unde

$$<D = A'*LA. \qquad (8.7)$$

Noua ecuaţie de mişcare este legată de cea iniţială printr-o similitudine (vezi ecuaţia (3.13)). Ne aşteptăm însă ca o transformare care permite includerea ,,ireversibilităţii" să poată fi mai mult decît o simplă schimbare de coordonate, exprimată printr-o transformare unitară. Pentru a clarifica acest punct, vom folosi soluţia ecuaţiilor de mişcare (ecuaţia (3.36)). Putem înlocui expresiile (8.1) prin

inegalităţi mai explicite,

$$\mathrm{Tr}p^{+}(0)e^{UL} \qquad p(0) > 0, \qquad (8.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{Tr}p^{+}(0)e^{UL}\ i(ML - LM)e^{-iIL}\ p(0) < 0. \qquad (8.9)$$

Utilizăm apoi expresia (8.5) pentru a efectua transformarea la noua reprezentare şi a obţine producţia de entropie (expresia (8.9)),

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{Tr}p^{+}(0)c^{iIl>+*}\ i(<t> - O^)r^{i<l"}p\ (0) < 0. \qquad (8.10)$$

Aceasta implică condiţia ca diferenţa dintre 0 şi adjunctul său hermitic O^{+} să nu se anuleze,

$$i(4> - <D+) > 0. \qquad (8.11)$$

Vom nota prin urmare concluzia importantă că noul operator al mişcării care apare în ecuaţia Diouville transformată (8.6) *nu mai'poate fi hermitic, aşa cum era operatorul Liouville L.* Aceasta arată că trebuie să abandonăm clasa obişnuită a transformărilor unitare (expresia (3.11)) şi să procedăm la o extindere a simetriei operatorilor mecanicii cuantice. Din fericire este uşor să determinăm clasa de transformări pe care trebuie să o considerăm acum. Valorile medii pot fi calculate atît în vechile, cît şi în noile reprezentări. Rezultatul ar trebui să fie acelaşi. Cu alte cuvinte impunem ca

$$<A> = \mathrm{Tr}A\text{-}p = \mathrm{Tr}\hat{A}+p. \qquad (8.12)$$

în acest sens, cele două reprezentări ale mecanicii cuantice ar trebui să fie într-adevăr *echivalente* (dacă nu ar fi, cel puţin una dintre ele ar face preziceri incorecte). Nici o informaţie experimentală existentă în prezent nu indică aşa ceva.

Mai mult, interesul nostru este focalizat asupra transformărilor care depind explicit de opratorul Liouville. Aceasta este de altfel motivaţia fizică a teoriei. Am văzut în capitolul* 7 că ecuaţiile de tipul Boltzmann au o simetrie *L -» t* violată. Noi vrem să realizăm această nouă simetrie prin transformarea noastră. Acest lucru se poate face numai considerînd transformarea dependentă, de l, A(L). Densitatea p şi observabilele au aceleaşi ecuaţii de mişcare, **cu** excepţia faptului că *L* este înlocuit cu — *L* (vezi ecuaţiile (3.36) şi (3.40)). Prin urmare

pentru observabila *A* cerem ca

$$A=A^{-1}(—L)A. \qquad (8.13)$$

Deci

$$TrÂ+p =Tr\{!A^{-1}(-L)A]-A\sim^{I}p\} =$$
$$= Tr\{.4^{+}[A^{-'}(—L)J^{+}A^{-1}(L)p\}$$

şi, prin identificare cu forma iniţială a urmei, obţinem

$$[A\text{-}i(\text{-}L)P = A(L),$$
$$A\text{-}i(L) = A\text{-}(\text{-}L), \qquad (8.1$$

care, în această formă, înlocuieşte condiţia uzuală, impusă .transformărilor în mecanica cuantică şi anume ca operatorii să fie unitari. Dacă A este independent de *L,* atunci transformarea este simplu o transformare unitară, dar acest caz nu ne interesează aici.

Nu este surprinzător că găsim o lege de transformare *neunitară.* Transformările unitare sînt foarte asemănătoare cu transformările de coordonate, care nu afectează fizica problemei. Indiferent de sistemul de coordonate, fizica sistemului rămîne nealterată. Acum însă ne ocupăm de un tip destul de diferit de problemă. Vrem să trecem de la un tip de descriere, cea dinamică, la alta, cea ,.termodinamică". De aceea ne trebuie un tip drastic de schimbare în reprezentare, exprimată de noua lege de transformare (ecuaţia (8.15)).

Această transformare este numită transformare unitară, stelată; trebuie introdusă o notaţie nouă*****,

$$A^{*}(£) = A\text{-}(\text{-}Ă). \qquad (8.16)$$

Vom numi acest operator „hermitic stelat", asociat cu A („steaua" înseamnă totdeauna inversarea *L* -> *—L,* urmată de conjugare hermitică). Atunci ecuaţia

---

***** **Există o interesantă analogie cu statistica cuantică, care se poate distinge prin +1 sau —1 în funcţiile de distribuţie. Aici condiţia de echivalenţă (ecuaţia (8.12)) conduce, de asemenea, la două clase de transformări:** $A^{+}JL) = A^{-1}(+L)$ **. Alegerea semnului 4- conduce la transformări unitare convenţionale, pe cînd semnul — conduce la reprezentări care descriu procese ireversibile.**

(8.15) arată că pentru transformări unitare stelate, inversul transformării este egal cu conjugata sa hermitică stelată. După cum am explicat deja, ecuaţia (8.12) poate fi totdeauna satisfăcută de transformări unitare (ele pot fi regăsite dacă considerăm că A este independent de *L).* în plus trăsătura remarcabilă este că există o clasă bine definită de *transformări neunitare,* care satisface condiţia de echivalenţă şi conduce la o nouă formă a ecuaţiilor de mişcare. Să reconsiderăm acum ecuaţia (8.7).

Noul operator dinamic se obţine printr-o similitudine din *L,* dar această similitudine este în funcţie de un operator unitar stelat (nu de un operator unitar!). Ţinînd seama de faptul că *L* este hermitic şi că ecuaţiile (8.15) şi (8.16) sînt satisfăcute, obţinem

$$O^* = <£+(-£) = -<D(L) \qquad (8.17)$$

sau

$$(i<D)^* = i<D. \qquad \textbf{(8.18)}$$

Operatorul mişcării este *hermitic stelat.* Acest fapt este binevenit! într-adevăT, pentru a fi hermitic stelat un operator trebuie să fie sau hermitic şi par la inversia lui *L* (adică nu-şi schimbă semnul cînd *L* este înlocuit cu — *L)* sau antihermitic şi impar (adică îşi schimbă semnul cînd *L* este înlocuit cu — *L).* De aceea un operator hermitic stelat poate în general fi scris astfel

$$i<D = (iS) + (ii). \qquad (8.19)$$

Indicii *„p"* şi *„i"* se referă la părţile pară şi impară ale noului operator O al evoluţiei în timp. Condiţia de disi- pativitate (expresia (8.11)) care exprimă existenţa unei funcţii Liapunov Q devine acum

$$ii > 0. \bullet \qquad (8.20)$$

Aceasta este partea pară, care dă „producerea de entropie".

Astfel am obţinut o nouă formă de ecuaţie microscopică (aşa cum era ecuaţia Liouville în mecanica clasică sau cuantică), dar această formă nouă prezintă în mod explicit o parte ce poate fi asociată cu o funcţie Liapunov. Cu alte cuvinte,

ecuaţia

i = (i + i)p conţine o parte *reversibilă* şi o parte *ireversibilă.* Distincţia termodinamică, macroscopică dintre procese reversibile şi ireversibile a fost încorporată în descrierea microscopică.

Ceea ce este atît de satisfăcător aici este că simetria obţinută în ecuaţia (8.21) este exact *simetria Boltzmann. Aşa.* cum am văzut în ecuaţia de tip Boltzmann, partea de ciocnire este pară în *L,* iar cea de curgere este impară.

Sensul fizic este de asemenea similar. Termenul par conţine toate procesele ce contribuie la creşterea funcţiei Liapunov şi conduce sistemul spre echilibru. Aceste procese pot fi împrăştierea, producerea şi dezintegrarea particulelor, amortizarea şi aşa mai departe.

Pasul făcut cu ajutorul transformărilor neunitare este crucial. Trecem astfel de la o descriere dinamică prin traiectorii şi pachete. de unde la o descriere cu ajutorul proceselor. Este uimitor cum diferite elemente ale acestei abordări concură la realizarea unui tablou ce unifică dinamica şi termodinamica. O dată ce am postulat existenţa funcţiei Liapunov (expresia (8.1)), urmează imediat existenţa unei reprezentări a dinamicii, caracterizată de o „simetrie- *L—t* violată".

Lanţul se prezintă astfel: Operator microscopic al entropiei *(M)*

-* transformare neunitară (A)

-+ operator he'rmitic stelat al evoluţiei (O)

(cu simetrie violată)

Î11 cazuri simple (ca sisteme diluate sau sisteme cu interacţiuni slabe) noile ecuaţii de mişcare au o interpretare probabilistică simplă cu ajutorul lanţurilor Markov — clin nou în spiritul intuiţiei lui Boltzmann (vezi Prigogine şi alţii, 1973 şi anexa A). Dar în discuţia noastră (vezi capitolul 7) dinamica' este *primordială* — interpretarea fizică inclusiv aspectul ei probabilistic putînd fi o consecinţă a teoriei transformării.

A posteriori, este greu de imaginat modul în care conflictul dintre „existenţă” şi „devenire” ar fi putut fi rezolvat altfel. în secolul al XlX-lea au existat ^controverse aprige între „energetişti” şi „atomişti”, primii pretinzînd că legea a doua distruge concepţia mecanicistă a universului, iar cei din urmă că legea a doua ar putea fi reconciliantă cu dinamica, cu preţul unor „presupuneri suplimentare” ca ie exemplu argumentele probabilistice. Acum se ponte /edea mai clar ceea ce a însemnat reconcilierea. „Preţul” nu este mic, deoarece el implică o modificare cu efecte serioase a structurii dinamicii.

Construcţia operatorului entropiei şi teoria transformării. Transformarea brutarului

Am considerat pînă acum .numai proprietăţile formale ale lui *M* şi legătura sa cu teoria transformării. Să aruncăm acum o privire fugară asupra construcţiei lui *M* şi a transformării operatorului A. Acesta este prin el însuşi un subiect vast şi poate fi tratat aici numai la modul general, pentru a indica metodele ce trebuie utilizate (vezi anexele A şi C).

Să considerăm mai întîi dinamica clasică. Trebuie, după cum am menţionat' de mai multe ori, să considerăm două situaţii diferite care conduc la tipul de „stabilitate slabă”/ în care ne putem aştepta ca funcţia Liapunov să existe (vezi capitolul 2).

Pentru sisteme ergodice, Misra (1978) a arătat că amestecarea este o condiţie necesară, iar curgerea *K* o condiţie suficientă pentru existenţa operatorului microscopic al entropiei *M.* Aşa cum am observat în capitolul 2, această clasificare a sistemelor dinamice este bazată pe proprietăţile spectrale ale operatorului Liouville. Amestecarea presupune că *L* nu are alte valori proprii discrete decît zero, iar curgerea *K* presupune că toate

valorile proprii ale lui *L* au aceeaşi multiplicitate. De notat că ergodicitatea singură nu este suficientă; operatorul Liouville *L* nu trebuie să aibă alte valori proprii decît zero, ceea ce corespunde echilibrului (vezi capitolul 2), astfel încît nu există mişcări periodice. Misra a arătat că în cazul curgerii *K* se poate asocia lui *L* un operator hermitic' conjugat *T,* astfel încît comutatorul lor să fie constant,

$$—i[LT] = -i(LT - TL) = 1, \qquad (8.22)$$

unde 1 este operatorul unitate. Urmează un argument de plarizibilitate (pentru demonstraţie vezi Misra, 1978 şi, pentru un exemplu de construcţie, vezi anexa A). Pentru curgerea *K* putem recurge la o reprezentare în care operatorul *L* este reprezentat printr-uu un număr ; fie acesta i. Găsirii atunci un operator *T,* care, în aceeaşi reprezentare, va fi dat de derivata i(3/dX).

în acest caz este foarte vizibil că abordarea noastră introduce o nouă complementaritate între dinamică şi termodinamică, deoarece relaţia dată de ecuaţia (8.22) este formal similară cu cea dintre impuls şi coordonată în teoria cuantică, întrucît ecuaţia (3.2) conduce la

L^op» /^op J ţ?op_/\>p — *hi.* (8.23)

Operatorul Liouville *L* corespunde formal unei derivate în raport cu timpul (vezi ecuaţia (2.12)). De aceea, operatorul conjugat *T* corespunde unui „timp" în sensul că reprezentarea

$$L \to i\frac{\partial}{\partial t} \quad T \to t \qquad (8.24)$$

satisface relaţia de comutare (8.22). Cu alte cuvinte, putem adăuga dinamicii un operator *T,* reprezentînd un timp fluctuant, conform cu comentariile mai generale din capitolul 7. Un exemplu simplu este oferit de *transformarea brutarului,* numită astfel, deoarece evocă imaginea unui

aluat care creşte. (Această transformare sau reprezentare este descrisă în detaliu în anexa A.) Să considerăm pătratul unitate din figura 8.1 a. Coordonatele *x,y* sînt definite de *modulul unitate;* cu alte cuvinte, toate punctele care nu se află în pătratul unitate sînt deplasate în el adăugînd sau scăzînd cantităţi întregi din coordonatele lor. De exemplu (x, *y)* = (1,4, 2,3) este adus în pătratul unitate ca (0,4, 0,3).

Transformarea este efectuată la intervale de timp regulate (este o transformare discretă),

(x,j) -> ^2x, ± j'j mod 1, dacă 0 < *x* < y ,

(x,y)-+ ^2x - l,y *(y* -|- l)j mod 1, dacă-^-^xCl.

Corespondenţa are o semnificaţie geometrică simplă. Dacă la momentul t_0 punctul fazei se află în *x, y,* atunci la t_0 + T se află în punctul obţinut prin aplatizarea pătratului într-un dreptunghi 1/2 x 2, tăierea şi reasamblarea a acestuia pentru a forma un nou pătrat, ca în figura 8.1 b si c.

Deşi aceasta nu este transformarea hamiltoniană, dinamică, ea poate fi folosită pentru a ilustra multe aspecte ale curgerilor hamiltoniene, deoarece ea conservă măsura. Transformarea brutarului conduce tocmai la situaţia descrisă în capitolul 7, în paragraful privitor la o nouă complementaritate. Fiecare regiune finită este scindată de transformare în regiuni separate.

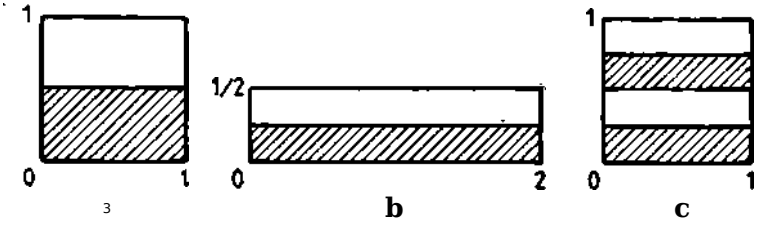


Fig. 8.1. Transformarea brutarului. Mai întîi un pătrat unitar (a) este 1
aplatizat într-un dreptunghi de — X 2 unităţi (b). Apoi el este refăcut pentru a forma un nou pătrat (c) în care zonele haşurate şi albe sînt separate în patru regiuni în locul celor

Operatorul *T* are în acest caz o semnificaţie simplă şi anume: toate valorile sale proprii sînt întregi de la — oo la +oo. Funcţiile proprii corespunzătoare corespund unor distribuţii spaţiale care sînt generate din distribuţii standard într-un număr dat de etape. De exemplu, funcţia proprie corespunzătoare lui 20 înseamnă că sînt necesare 20 de aplicări ale transformării brutarului pentru a o genera din distribuţia corespunzătoare valorii proprii 0. O distribuţie (mai precis excesul faţă de distribuţia uniformă de echilibru) poate avea o vîrstă bine definită. Atunci ea este, prin definiţie, funcţie proprie a lui *T.* în general, o distribuţie nu are o vîrstă bine definită, dar poate fi dezvoltată în serie de funcţii cu vîrstă bine definită. Putem atunci vorbi de o vîrstă medie, de „fluctuaţia" vîrstei. Analogia cu mecanica cuantică este izbitoare. Mai multe detalii se pot găsi în anez^a A.

O dată cunoscut *T,* putem lua pentru *M* un operator care este o funcţie descrescătoare de *T.* Putem atunci obţine o funcţie Liapunov (sau o mărime *H),* care ia valoarea minimă la echilibrul microcanonic. Sensul distribuţiei microcanonice este foarte simplu : indiferent de precizia observaţiei (presupunînd numai că este *finită),* aplicările succesive ale transformării brutarului conduc la o distribuţie care este uniformă (neomogenitatea se află sub scala observaţiei). Este remarcabil că într-un caz atît de simplu putem într-adevăr introduce o funcţională Liapunov care variază monoton pînă la atingerea distribuţiei uniforme definită în acest sens. Nu este nevoie de nici o limită termodinamică pentru un sistem mare.

Mai mult, pornind de la *M,* putem introduce o transformare neunitară A pentru a obţine o funcţie Liapunov *universală.* Conform cu definiţia (8.5) scriem

$$P = A^{-1}p, \tag{8.25}$$

cu

$$A\text{-}i = M>/2(T). \tag{8.26}$$

Putem observa acum ce înseamnă dependenţa A(L). Transformarea A depinde de *T,* care depinde el

însuşi de L prin regula de comutare (8.22). Inversia lui L înseamnă de asemenea inversia lui T,

$$A(-I)=A(-T). \qquad (8.27)$$

Am văzut că A este un operator unitar stelat, care satisface ecuaţia (8.15). Deoarece T şi A/(T) sînt hermitici, această condiţie se reduce la

$$A^{-1}(L) = A(—L). \qquad (8.28)$$

Inversîndu-1 pe L obţinem transformarea inversă. Astfel de transformări sînt bine cunoscute în fizică. De exemplu, transformarea Lorentz din relativitatea restrînsă aparţine acestei clase (cînd inversăm viteza relativă între doi observatori, obţinem transformarea inversă).

în anexa A se verifică faptul că □ are toate proprietăţile unei funcţii de distribuţie (în primul rînd este pozitivă)†††††. Este esenţial că pentru a obţine funcţionala Liapunov universală, trebuie să efectuăm o schimbare de variabile, o schimbare a scalei care implică proprietăţile dinamice ale sistemului

Să ne concentrăm acum asupra celui de al doilea caz în care ne aşteptăm să întîlnim stabilitatea slabă; cu alte cuvinte asupra catastrofei Poincare.

Operatorul entropie şi catastrofa Poincare

în acest caz construcţia lui M şi A este o operaţie mai grea. Este intresant că acest caz a fost primul.studiat de grupul din Bruxelles (vezi Prigogine şi colab, 1973). O trecere în revistă a fost publicată recent de Alkis Grecos şi subsemnatul (Prigogine şi Grecos, 1977). Dificultatea suplimentară provine din faptul că avem nevoie nu numai de hamiltonianul H (sau de operatorul

††††† **Mai mult, după cum se arată in anexa A (cel puţin pentru clasa de sisteme dinamice studiată aici), putem alege pe A astfel incit p să satisfacă o ecuaţie a lanţului Markov. Aceasta dovedeşte că schema statistică poate fi similară cu cea dinamică. Cu alte cuvinte, tranziţia de la descrierea deterministă la cea probabilistică nu implică nici o pierdere de informaţie.**

Liouville, *L)* dar şi de descompunerea lui H în H_o „neperturbat” şi „perturbaţia” V (vezi ecuaţia (2.35)). Această descompunere se efectuează cel mai elegent prin introducerea operatorilor de proiecţie, hermitici, ortogonali P şi Q, astfel încît

$P \sim Q = 1$, $P = P^2$, $Q = Q^2$, $PQ = QP = O$. (8.29)

Cu ajutorul acestor operatori,

$$PH = H_o,\ QH = V. \tag{8.30}$$

Acum putem descompune pe L şi pe rezolvantul său $\{L - ,r)^{-1}$ fdlosind aceşti operatori. Prin definiţie,

$$\blacksquare 7\text{——} = \frac{P\text{——}}{L - z} P + P\text{——}Q + QT^{1} - P + Q\text{——} <?$$

(8.3

Pupă 0 prelucra simplă, se obţine identitatea

$$P = \frac{^{1}\ \text{P-}}{1. - z} \quad \frac{'}{PLP\text{-}r'i'lz) - z} \tag{8.3}$$

CU

$$\text{T}(z) = -\ PLQ—1\ QLP, \tag{8.3}$$

în care 'F(z) aşa-numitul operator ciocnire. joacă rolul central în această tratare.

Ne interesează în mod special comportarea lui 'F(.z) pentru z->-0, deoarece aceasta determină comportarea asimptotică a funcţiei de distribuţie (adică limita lui p(/) pentru t -> cc). Mai precis, se poate arăta că ecuaţiile cinetice tradiţionale, ea de exemplu ecuaţia lui Boltzmann (sau forma ei cuantică, ecuaţia lui Pauli), pot fi deduse din aşa-numita ecuaţie principală pentru o distribuţie de viteze cu A' particule, p_0, scrisă sub forma

$$i\hat{}=\text{Y}(0)_{\text{Po}},$$

(8.34)

jn care 'F(O) este limita lui *'¥(z).* pentru z -> *0.* Existenţa ecuaţiilor cinetice este de aceea legată strîns cu limita nenulă 'F(O) a operatorului de ciocnire dependent de *z,* W

Trăsătura remarcabilă este că T'(0) apare de asemenea în teoria invarianţilor dinamici, în legătură cu teorema lui Poincare. Să presupunem că operatorul de proiecţie P realizează proiecţia pe spaţiul invarianţilor, corespunzător mişcării neperturbate, datorate lui H_o. Cînd introducem perturbaţia V, sperăm să „prelungim" acest invariant cu unul nou; fie acesta O, care satisface

condiţia (2.33) *(L<t> = 0)* şi care ne aşteptăm să aibă atît o parte *P* cît şi o parte *'Q,*

$$<D = Pd> + Q\ o>.$$

Utilizînd însă definiţia lui Y(z), se poate arăta că această relaţie este posibilă numai dacă este satisfăcută condiţia (vezi de exemplu Prigogine şi Grecos, 1977).

$$Y(0)P<D = 0. \qquad _s \quad (8.35)$$

Dacă 'F(O) se anulează, ecuaţia (8.35) poate fi evident totdeauna satisfăcută şi invarianţii lui H_o pot fi extinşi în invarianţii lui *H.* Pe de altă parte, atunci cînd ne ocupăm de ceea ce am numit în capitolul 2 „catastrofa Jui Poincare", invarianţii lui H_o nu pot fi extinşi în invarianţi ai lui *H* (cu excepţia lui *H* însuşi sau a funcţiilor de *H)* şi aceasta implică că 'l'(O) este diferit de zero.

Faptul că 'l'(O) apare *atît* în ecuaţiile cinetice de tip Boltzmann (ecuaţia (8.34)), *cît şi* în teoria extinderii inva- rianţilor (ecuaţia (8.35)) este de o importanţă deosebită. Aceasta arată că ecuaţiile cinetice ale lui Boltzmann îşi au originea *nu* în proprietăţile ergodice (sau în proprietăţi mai puternice, ca de exemplu amestecarea sau curgerile *K),* ci în catastrofa lui Poincare. Ar fi trebuit să ne aşteptăm la această comportare. Teoria ergodică se ocupă cu operatorul Liouville numai ca un *tot.* Nu apare niciodată o descompunere într-o parte corespunzînd mişcării libere (datorată hamiltonianului neperturbat, H_o) şi ciocnirilor (datorată interacţiunii *V).*

lîxistă totuşi situaţii limită ca cea pentru sfere rigide în care potenţialul *V* este singular (este zero sau infinit!). Astfel de cazuri ar cere să începem cu teoria ergodică. pentru a deduce ecuaţiile cinetice. în ciuda acestui efort deosebit, problema se află încă într-o fază cu totul preliminară.

De asemenea este interesant că în sisteme simple poate fi satisfăcută condiţia

$$Y(0) / o:$$

Fie de exemplu hamiltonianul

$$77 = <o/ 4- XF \sin a,$$

în care este o frecvenţă neperturbată, iar J variabila de acţiune pentru mişcarea neperturbată (X = 0). Calculăm T(0) (vezi anexa B) şi observăm că se anulează pentru fiecare valoare finită a lui X. Dacă luăm însă întîi limita X —► oo (sau w -» 0), atunci 'F(O) nu se mai anulează. Acest fapt nu este surprinzător: dacă w = 0, a devine noua variabilă de „acţiune" (sau constantă de mişcare) care este situată în spaţiul ortogonal pe operatorul de proiecţie *P.* Mai multe detalii se găsesc în anexa B.

Faptul că 'F(O) nu se anulează este însă o condiţie nece-- sară, dar nu şi suficientă pentru construcţia operatorilor M sau A. Avem nevoie de condiţii mai puternice, legate de comportarea ecuaţiei de dispersie.

$$T(z) - z = 0. \qquad (8.36)$$

Această ecuaţie trebuie să admită rădăcini complexe. A fost dezvoltată o metodă specială, numită „subdinamica" pentru a trata acestă problemă (vezi de exemplu Prigogine şi Grecos, 1977). Un exemplu scurt va fi dat în paragraful următor.

în concluzie voin sublinia următoarele : construcţia operatorului Liapunov M al transformării neunitare **A nu** presupune un singur mecanism la nivelul ecuaţiei dinamice. Pot fi implicate diferite mecanisme, elementul important fiind faptul că ele conduc la o astfel de complexitate la nivel microscopic, încft conceptele de bază asociate cu traiectoria sau cu funcţia de undă trebuie înlocuite cu un ansamblu statistic.

Interpretarea microscopică a principiului al doilea al termodinamicii. Moduri colective

O funcţie Liapunov care satisface expresiile (8.1) nu poate încă fi identificată cu funcţia entropie termodinamică. Ea încă corespunde unui concept dinamic, pur, aplicabil chiar la clase de sisteme

dinamice „mici”. De asemenea, nici M şi nici £1 nu sînt unic definite. Pentru identificarea lui Q cu entropia macroscopică trebuie introduse presupuneri suplimentare. Mai precis, dintre toate procesele ireversibile trebuie reţinute numai unele ce au o semnificaţie macroscopică simplă. Este într-adevăr remarcabil că printre procesele care conduc un sistem spre echilibru unele au o universalitate remarcabilă şi corespund scării inacroscopice a timpului. Acestea sînt modurile aşa-numite hidrodinamice, care corespund evoluţiei mărimilor conservate ca numărul de particule, impulsul şi

energia (Forstcr, 1975). Acest punct de vedere poate fi ilustrat cu ajutorul unui sistem a cărui densitate este neuniformă. Densitatea de exces este reprezentată în •figura 8.2.

Deoarece o particulă nu poate dispărea (nu există reacţii chimice), uniformitatea va fi atinsă printr-un proces lent de difuzie. Modelul simplu al mişcării browniene, prezentat în capitolul 1, arată că media pătratului deplasării este proporţională cu timpul,

$$<r^2> \sim Dt. \qquad (8.37)$$

Ne aşteptăm ca neomogenitatea să dispară cînd distanţa parcursă de particule este de ordinul lungimii de undă a perturbaţiei (8.37). Ca rezultat, ordinul de mărime al timpului necesar pentru a distruge fluctuaţia de densitate va fi

$$T \sim — . \qquad (8.38).$$

Prin urmare, acest timp devine mare cînd lungimea de undă creşte. Acest tip de proces e?te asemănător cu cele din Jiidrodinamica clasică. Ele sînt procese *colective,* deoarece implică un număr mare de particule (cînd lungimea de undă este macroscopică). Aceste procese colective includ procese atît reversibile, cît şi ireversibile, ca de exemplu propagarea undelor şi amortizarea. Ca urmare ecuaţiile de tip (8.21) sînt foarte potrivite, deoarece separă aceste două părţi.

Pentru a construi operatorul entropiei şi funcţia de transformare trebuie să introducem, ca şi în paragraful anterior, operatorul de ciocnire Ÿ(^), dar trebuie să păstrăm în ecuaţiile de dispersie numai modurile de timp lung. Mary Theodosopulu şi Alkis Grecos au realizat aceasta

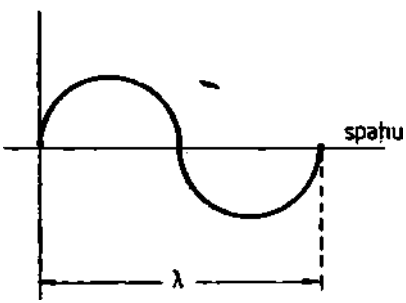


Fig. 8.2. Densitatea de exces în funcţie de

distanţă. recent (1978) ; ei au arătat că funcţia Liapunov (expresia (8.1)) devine atunci tocmai entropia macroscopică, funcţia Liapunov, dată în ecuaţia (4.30) (vezi Theodosopulu, Grecos şi Prigogine, 1978). Mai mult, momentele ecuaţiei de mişcare ,(8.21) sînt analoagele microscopice ale ecuaţiilor liidro- dinamicii macroscopice.

Aceste rezultate sînt în cea mai mare măsură satisfăcătoare. S-a realizat astfel o punte între fizica microscopică şi cea macroscopică. Funcţia Liapunov microscopică, introdusă în descrierea dinamică, dobîndeşte în acest caz un sens macroscopic direct. Singurele presupuneri necesare pentru a obţine ecuaţiile liniarizate ale hidrodinamicii sînt forţele de distanţă scurtă şi abaterile mici de la echilibru.

Rezultate similare obţinute din ecuaţia lui Boltzmann sînt cunoscute de multă vreme pentru gaze diluate. Este interesant faptul că, în conformitate cu generalitatea preliminată a principiului al doilea, termodinamica de neechi-libru, cel puţin în domeniul liniar, poate fi dedusă din teoria statistică, independent de orice presupunere privind densitatea sistemului.

Rămîn însă nerezolvate probleme importante. Nu ştim încă dacă principiul al doilea se aplică la interacţiunile gravitaţionale. Este oare principiul al doilea valabil numai pentru o stare gravitaţională dată (sau variabilă „lent") ? Putem include gravitaţia? Ne aflăm la frontiera cunoaşterii noastre, dar sperăm ca, pe măsură ce începem să înţelegem mai precis ireversibilitatea, ca un mecanism care violează simetria, să fim capabili să realizăm progrese.

Acum ne vom concentra atenţia asupra unei probleme fundamentale în care formalismul introdus va avea probabil aplicaţii interesante. După cum s-a menţionat, fiecare proces de măsurare include un element de ireversibilitate. Măsurătoarea trebuie să mărească entropia. Astfel se poate vedea că aparatul trebuie să aibă o astfel de dinamică înеît să admită operatorul *M,* ceea ce impune după cum am văzut, conceptul de stabilitate slabă şi cere ca în acest caz traiectoria în sens

dinamic să *nu mai fie o observabilă,* deoarece nu o mai putem extrapola din cunoştinţele noastre limitate despre spaţiul fazelor.

Complementaritatea dintre dinamică şi termodinamică apare aici într-un mod deosebit de surprinzător: fie există o funcţie Liapunov, în care caz sistemul nu este „pur" dinamic, descris de traiectorii bine definite, ci numai prin funcţii de distribuţie statistice, fie nu există nici o funcţie Liapunov şi sistemul este descris de traiectorii.

Cu toate acestea, aşa cum este arătat în anexa C, principala concluzie rămîne adevărată : sistemele cuantice pentru care poate fi definit operatorul microscopic al entropiei M sînt astfel încît distincţia dintre stări pure şi amestecuri dispare.

Particule şi disipare. Un microcosmos nehamiltonian

Aşa cum am menţionat mai sus, interesul suscitat de ecuaţia (8.21) provine din legătura sa directă cu principiul al doilea prin intermediul inegalităţii (8.20). Această legătură se referă la o întrebare fundamentală, ce rămîne fără răspuns, în ciuda atenţiei de care s-a bucurat. Cum este conceptul de particulă elementară legat de cel de interacţiune ?

Referindu-ne la exemplul electronilor şi fotonilor care interacţionează, menţionat în capitolul 3, începem în general folosind un hamiltonian ce implică particule „nude" (electroni şi fotoni), şi o interacţiune. Aceste particule „nude" nu pot fi cele „fizice". Datorită interacţiunii electromagnetice dintre electroni şi fotoni, un electron este totdeauna înconjurat de un mor de fotoni. Electronul nud (fără fotoni) este numai un concept formal. Efectuăm apoi un „proces de renormare", în care o parte din interacţiune este utilizată pentru a modifica caracteristicile fizice ale particulei, ca de exemplu masa sau sarcina sa. Dar unde vom opri acest

proces ? Chiar după ce sistemul a fost renormalizat sîntem confruntaţi cu „dilema hamil- tonianului” : fie nu există particule bine definite (deqarece energia se află parţial „între” electroni şi fotoni), fie nu există particule care nu interacţionaezǎ (în reprezentarea în care hamiltonianul total este diagonal.)

Există o ieşire din impas ? Important este că acum avem o a treia descriere cu ajutorul proceselor (vezi figurile 2.5 şi 8.3). Electronii şi fotonii participă la procese fizice ca împrăştierea, emisia şi absorbţia de fotoni. Aceste pro-

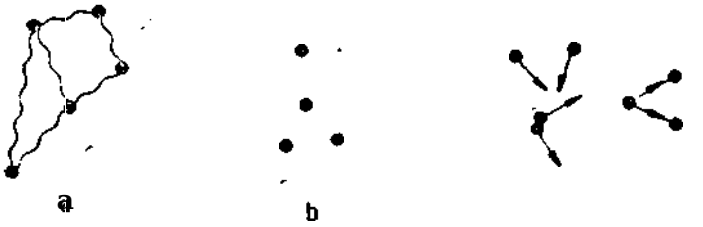


Fig. 8.3. Trei descrieri ale unui sistem: (a şi b) cele două imagini hamiltoniene ; (c) descriere în funcţie de procese.

cese conduc sistemul total (electroni plus fotoni) spre e- chilibru. Mai mult, aceste procese sînt „reale" ; ele sînt **o** parte a evoluţiei universului fizic. Eleww vor fi cu certitudine transformate de nici o schimbare de reprezentare. De aceea indiferent de descriere, aceasta trebuie obţinută printr-o transformare unitară, stelată, ce conduce la condiţia de disipativitate (8.20).

Dar toate, acestea nu pot fi suficiente ; există familii de transformări unitare, stelate, care satisfac toate condiţia (8.20). Alegerea uneia dintre ele este o problemă similară cu regulile de cuantificare Born —Heisenberg — Jordan, menţionate îu capitolul 3. Acestea din urmă se află considerînd toate transformările *unitare* şi alegînd-o pe aceea care conduce la forma diagonală a operatorului lui Hamilton. în problema noastră avem de asemenea nevoie de o regulă de cuantificare, o regulă nouă, pentru selectarea transformărilor unitare, stelate. în continuare vom descrie modul de formulare a unei asemenea reguli; după cum este de aşteptat, vom face uz de superopera- tori.

Să ne amintim că operatorul Diouville corespunde unui comutator (vezi ecuaţia (3.35)),

$$£p = Hp - pH. \qquad \textbf{(8.39)}$$

Putem însă introduce un „anticomutator",

$$\textbf{3Cp} = 1\ [Hp - pH]. \qquad \textbf{(8.40)}$$

Cele două mărimi *L* şi 5£ sînt *superopcratori*

(amintiţi-vă **că** operatorii obişnuiţi acţionează, asupra funcţiilor de undă, pe cînd *L* şi 5t acţionează asupra operatorilor. Valoarea medie a energiei poate ii scrisă în funcţie de noua mărime X ca (vezi ecuaţia (3.38))

$$<7?> = \mathrm{TrHp} = \mathrm{lTr}(H_P + pH) = \mathrm{TrXp}. \quad (8.41)$$

Aplicăm acum transformarea A atît lui *L,* cît şi lui 3f. Obţinem atunci nu numai ecuaţia (8.7) ci şi relaţia

$$X = A^{-J}XA. \quad (8.42)$$

Acum căutăm un A astfel încît să fie satisfăcută ecuaţia (8.20) şi încît, în plus, ecuaţia (8.41) să se poată scrie ca

$$<H> = £ \quad ' \quad (8.43)$$

Atunci *Ei* pot fi privite ca nivelele de energie asociate cu sistemul. Obţinem atunci cea mai convenabilă descriere a sistemului: el evoluează conform cu principiul al doilea (inegalitatea (8.20)) şi totuşi particulele pot fi caracterizate prin energii bine definite.

Metoda folosită poate fi rezumată după cum urmează: în mecanica cuantică convenţională atît nivelele de energie (ecuaţia (3.16)), cît şi evoluţia în timp (ecuaţia (3.17)) sînt determinate de aceeaşi mărime, operatorul hamilto- nian (H_{op}). Aceasta este un tip remarcabil de „degenerare", caracteristică mecanicii cuantice. După tranziţia A însă, formalismul superoperatorului ne permite să obţinem doi operatori diferiţi: <5 pentru evoluţia în timp (vezi expresia (8.2)) şi 3C pentru determinarea nivelelor de energie. Astfel degenerarea este ridicată pentru sistemele în care se poate defini o transformare unitară stelată A, care conduce la o reprezentare Liapunov.

Metoda este cu totul nouă (Prigogine şi George, 1978; George şi colab., 1978). Ea a fost aplicată cu succes la un model foarte simplu („modelul lui Friedrichs"), dar trebuie încă studiată generalitatea

sa. Motivele pentru care o menţionăm aici sînt următoarele : ea evită dificultăţile tehnice, menţionate în capitolul 3, şi permite obţinerea unei descompuneri strict exponenţiale (timpul de viaţă este un element de matrice a lui &). în plus este în joc întreg conceptul de „particule elementare” 1

Ordinea clasică era următoarea: particulele mai întîi, iar apoi principiul al doilea — existenţa înaintea devenirii ! Este posibil ca atunci cînd ajungem la nivelul particulelor elementare lucrurile să se schimbe şi să introducem *mai întîi* principiul al doilea, înainte de a fi capabili să definim entităţile. Oare înseamnă aceasta că devenirea trece înaintea existenţei ? Aceasta ar reprezenta desigur o abatere radicală de la modul clasic de gîndire. Dar, la urma urmei o particulă elementară nu este, contrar numelui, un obiect „dat”; trebuie să o construim, iar în această construcţie nu este improbabil ca *devenirea* — participarea particulelor în evoluţia lumii fizice — să poată juca un rol esenţial.

CAPITOLUL 9

LEGILE SCHIMBĂRII

Dilema lui Einstein

Scriu acest capitol în 1979, anul centenarului lui Einstein. Nimeni n-a adus contribuţii mai importante la teoria statistică a materiei, îndeosebi la teoria fluctuaţiilor, de- cît Einstein. Prin inversarea formulei lui Boltzmann (1.10), Einstein a dedus probabilitatea unei stări macroscopice în funcţie de entropia asociata cu ea. Acest pas s-a dovedit decisiv pentru întreaga teorie macroscopică a fluctuaţiilor (de interes special în vecinătatea punctelor critice). Relaţia lui Einstein este un element fundamental în demonstrarea relaţiilor de reciprocitate ale lui Onsager (ecuaţia (4.20)).

Descrierea mişcării browniene de către Einstein (discutată pe scurt în capitolul 1) a fost primul exemplu de „proces aleatoriu". Interesul suscitat de ea este departe de a se fi epuizat chiar în zilele noastre. Modelarea reacţiilor chimice prin lanţuri Markov, descrisă în capitolul 6, este~ o extindere a aceluiaşi raţionament.

în fine, Einstein a fost primul care a recunoscut sensul general al constantei lui Planck *h,* care conduce la dualismul undă—particulă. Einstein s-a preocupat de radiaţia electromagnetică. Cu douăzeci de ani mai tîrziu, de Broglie a extins relaţiile lui Einstein la materie. Cercetările lui Heisenberg, Schrodinger şi alţii au plasat aceste idei într-un cadru matematic. Dacă materia este atît undă, cît şi particule, ideea de traiectorie a determinismului clasic se pierde. Ca rezultat, teoria cuantică poate face numai preziceri statistice (vezi capitolul 3 şi anexa D). Pînă la capătul zilelor sale Einstein s-a opus ideii că astfel

de consideraţii statistice corespund trăsăturilor obiective ale naturii. Scrisoarea sa către Max Born (vezi Einstein, 1969) este bine cunoscută; el scria :

Dumneavoastră credeţi într-un Dumnezeu care joacă zaruri şi eu cred în lege şi ordine completă, într-o lume care există obiectiv, pe care eu încerc să o înţeleg pe o cale nesăbuit de speculativă. Eu *cred* ferm, dar sper că cineva va descoperi o cale mai realistă sau mai curînd o bază mai tangibilă decît am avut eu şansa să descopăr. Chiar şi marele succes iniţial al teoriei cuantice nu mă determină să cred în jocul fundamental cu zarurile, deşi sînt conştient pe deplin că în interpretarea colegilor dumneavoastră aceasta este o consecinţă a senilităţii.

De ce a adoptat Einstein un punct de vedere atît de categoric în privinţa timpului şi caracterului aleatoriu ? De ce a preferat izolarea intelectuală oricărui compromis în aceste probleme ?

Printre documentele cele mai mişcătoare legate de viaţa lui Einstein se află colecţia de scrisori pe care Einstein le-a schimbat cu vechiul său prieten Michele Besso (Einstein, 1972). Einstein era de obicei foarte reticent cînd era vorba despre el însuşi, dar Besso era un caz special. Se cunoşteau de mult, de la Ziirich, cînd Einstein avea şaptesprezece ani, iar Besso douăzeci şi trei. Besso a avut grijă de prima soţie a lui Einstein şi copii lor la Ziirich, în vremea cînd Einstein lucra la Berlin. Deşi afecţiunea ce i-a legat pe Besso şi Einstein a rămas profundă, interesele lor au devenit divergente peste ani. Besso s-a implicat tot mai mult în literatură şi filosofie, în însuşi sensul existenţei umane. El ştia că pentru a obţine un răspuns de la Einstein trebuia să abordeze probleme de natură ştiinţifică, dar interesul lui rămînea tot mai mult în alte domenii. Prietenia lor a durat toată viaţa; Besso a murit numai cu cîteva luni înaintea lui Einstein în 1955. Pentru noi este interesantă mai ales ultima parte a corespondenţei lor, dintre 1940 şi 1955.

Besso revenea mereu la problema timpului. Ce este ireversibilitatea ? Care este legătura acesteia cu legile fundamentale ale fizicii ? Einstein răspundea cu răbdare de fiecare dată că ireversibilitatea este o iluzie, o impresie subiectivă care-şi are originea în condiţii iniţiale excepţionale. Besso rămînea nesatisfăcut. Ultimul său articol

ştiinţific a apărut în *Archivcs des Sciences,* publicat în Geneva. Ea optzeci de ani a prezentat o tentativă de reconciliere a relativităţii generale şi ireversibilităţii timpului. Lui Einsteih nu i-a plăcut încercarea sa: „Te afli pe un teren alunecos" i-a scris el. „Nu există ireversibilitate în legile fundamentale ale fizicii. Trebuie să accepţi ideea că timpul subiectiv, cu accentul său pe prezent, nu are semnificaţie obiectivă". Cînd Besso a murit, Einstein i-a scris o scrisoare emoţionantă văduvei sale şi fiului său î „Michele m-a precedat cu puţin în părăsirea acestei lumi stranii. Nu este important. Pentru noi care sîntem fizicieni convinşi, distincţia dintre trecut, prezent şi viitor este numai o iluzie, oricît ar fi ea de persistentă."

Einstein credea în zeul lui Spinoza, un zeu identificat cu natura, un zeu al supremei raţionalităţi. în această concepţie nu există loc pentru creaţie liberă, pentru în- tîmplare, pentru libertate umană. Orice întîmplare, orice element aleatoriu ce par să existe sînt numai aparenţe. Dacă ne închipuim că acţiunile noastre sînt libere, aceasta se datoreşte ignoranţei în ceea ce priveşte motivaţia lor.

Unde ne aflăm azi ? Cred că progresul principal care a fost realizat este că am început să. înţelegem că probabilitatea nu este în mod necesar asociată cu ignoranţa, că distanţa dintre descrierea deterministă şi cea probabi- listă este mai mică decît credeau contemporanii lui Einstein şi însuşi Einstein. Poincare (Poincare, 1914) arătase deja că la aruncarea zarurilor, cînd folosim probabilitatea pentru prezicerea rezultatului, nu înseamnă că nu putem aplica conceptul de traiectorie. Mai curînd tipul de sistem este astfel încît, în fiecare interval de condiţii iniţiale, oricît de mic dorim, la fiecare faţă a zarului ajunge un număr egal de traiectorii. Aceasta este o versiune simplă a problemei instabilităţii dinamice, care a fost discutată de mai multe ori (capitolele 2, 3, 7 şi 8). înainte de a reveni la ea, să aruncăm o privire la legile schimbării pe care le-am descris.

Timpul şi schimbarea

în capitolul 1 am prezentat metodele de descriere a schimbării, care au fost dezvoltate de-a lungul cîtorva decenii. Putem distinge trei clase : metode inacroscopice, care tratează evoluţia valorilor medii, ca legea lui Fourier, cinetica chimică etc. ; metode stochastice, ca lanţurile Markov; şi mecanica clasică sau cuantică.

în anii din urmă au ieşit la iveală unele trăsături neaşteptate, în primul rînd bogăţia neaşteptată a descrierii macroscopice, mai ales în situaţii neliniare, depărtate de echilibru. Pentru ilustrare citez ecuaţiile de reacţie- difuzie, considerate în capitolul 5. Chiar şi exemple simple pot conduce la bifurcaţii succesive şi structuri diferite ale spaţiu-timpului. Aceasta limitează drastic puterea de

unificare a descrierii macroscopice şi arată că ea nu poate furniza prin sine însăşi o descriere coerentă a evoluţiei în timp. într-adevăr toate ramurile reprezentate în figura 5.2 satisfac condiţiile la limită adecvate (spre deosebire de problemele clasice din teoria potenţialului, în care pentru condiţii la limită date există o soluţie unică). Î11 plus, ecuaţiile macroscopice nu dau informaţii despre ceea ce se întîmplă în punctele de bifurcaţie. Ce devin fracţiunile sistemelor dacă urmăm o istorie dată a bifurcaţiilor ?

De aceea trebuie să recurgem la teoria stochastică, de exemplu la lanţurile Markov. Dar şi aici, apar trăsături specifice. Deosebit de interesantă este relaţia strînsă dintre fluctuaţii şi bifurcaţii (vezi capitolul 6) care conduce la modificări adînci în rezultatele clasice ale teoriei probabilităţii. Legea numerelor mari nu mai este valabilă în vecinătatea bifurcaţiilor, iar unicitatea soluţiei ecuaţiilor principale liniare pentru distribuţia de probabilitate se pierde (vezi paragraful asupra tranziţiilor de fază de n,eechilibru din capitolul 6).

Legătura dintre metodele stochastice şi cele macroscopice este totuşi clară. Tocmai atunci cînd mărimile medii nu satisfac ■ ecuaţii închise, ceea ce se întîmplă în apropierea punctelor de

bifurcaţie, trebuie să utilizăm aparatul complet al teoriei statistice. Relaţia dintre metodele macroscopice sau stochastice şi cele dinajjiice rămîne totuşi o problemă interesantă. Problema a fost studiată în trecut din multe puncte de vedere. De exemplu, în admirabila sa carte *Thc Nature of Physical World* (1958, p. 75) Arthur Eddington a introdus o distincţie între „legi primare", care comandă comportarea particulelor individuale, şi legi secundare, ca principiul creşterii entropiei, care se aplică numai colecţiilor de atomi sau molecule.

Eddington a recunoscut pe deplin importanţa entropiei. El scria (p. 103) : „Din punctul de vedere al filosofiei ştiinţei concepţia asociată cu entropia trebuie aşezată, cred, printre marile contribuţii ale secolului al XlX-lea la gîndirea ştiinţifică. Ea a marcat o reacţie la punctul de vedere după care tot ceea ce focalizează atenţia ştiinţei este descoperit prin disecţia microscopică a obiectelor".

Cum pot coexista legile „primare" cu cele „secundare" ? „N-ar fi surprinzător, scria Eddington (p. 89), dacă într-o reconstrucţie a schemei fizicii, pe care ne-o impune acum teoria cuantică, legile secundare ar deveni baza, iar cele primare ar fi eliminate".

Teoria cuantică joacă cu certitudine un rol, deoarece ne obligă să renunţăm la ideea traiectoriilor clasice. Dar din punctul de vedere al legăturii cu principiul al doilea, pare să fie de importanţă fundamentală conceptul de instabilitate, care a fost discutat în repetate rînduri. Structura ecuaţiilor de mişcare cu „caracter aleatoriu" la nivel microscopic apare ca ireversibilitate la nivel macroscopic. în acest sens, semnificaţia ireversibilităţii a fost deja anticipată de Poincare (1921) care scria:

„în concluzie, folosind limbajul obişnuit, principiu] conservării energiei (sau principiul lui Clausius) poate avea o singură semnificaţie şi anume că există o proprietate comună tuturor posibilităţilor; dar în ceea ce priveşte ipoteza deterministă, există o singură posibilitate şi legea nu mai are nici o semnificaţie. Pe de altă parte, conform cu ipoteza nede- tetministă, legea ar avea un sens, chiar dacă ar fi luată într-un sens absolut; ea ar apărea ca o limitare a

libertăţii. Aceste cuvinte însă îmi amintesc că fac digresiuni şi că sînt pe punctul de a părăsi domeniul matematicii şi fizicii".

încrederea lui Poincare într-o descriere deterministă, fundamentală era prea fermă pentru a lua în serios o descriere statistică a naturii. Situaţia este cu totul diferită pentru noi. Mulţi ani după ce a fost scris fragmentul de mai sus, încrederea noastră în descrierea deterministă a fost zdruncinată atît la nivel microscopic, cît şi la cel macroscopic. Nu mai respingem cu oroare astfel de concluzii îndrăzneţe.

Mai mult, vedem că într-un sens punctul nostru de vedere reconciliază concluziile lui Boltzmann şi ale lui Poincare. Boltzmann, îndrăzneţul fizician revoluţionar, a cărui gîndire se baza pe o intuiţie fizică extraordinară, a ghicit tipul de ecuaţie care ar fi putut descrie evoluţia materiei la nivel microscopic şi cu toate acestea ar fi putut include procesele ireversibile. Poincare, cu puterea lui de pătrundere matematică, nu putea fi satisfăcut numai cu argumente intuitive, dar el a văzut clar singura direcţie în care poate fi găsită o soluţie. Am convingerea că metodele rezumate în această carte (vezi capitolele 7 şi 8 şi anexele) constituie o legătură între marea operă intuitivă a lui Boltzmann şi imperativul de matematizare al lui Poincare.

Această matematizare ne conduce la un nou concept de timp şi ireversibilitate asupra căruia ne vom concentra acum. •

Timpul şi entropia ca operatori

Cea mai mare parte a capitolului 7 s-a ocupat cu unele dintre cele mai importante încercări făcute în trecut de a defini entropia la nivel microscopic, cu accent pe contribuţia fundamentală a lui Boltzmann la acest subiect, încercări ce au culminat cu descoperirea de către el a funcţiei H (ecuaţia (7.7)). Independent însă de alte remarci, teorema H a lui Boltzmann ar putea, în acord cu alte observaţii prezentate de Poincare,

să nu fie considerată ca „dedusă" din dinamică. Ecuaţia cinetică a lui Boltzmann, pe care se bazează deducerea teoremei *H nu* se bucură de simetria dinamicii clasice (vezi paragraful intitulat „Teoria cinetică a lui Boltzmann", din capitolul 7 şi cel intitulat „O nouă teorie a transformării", din capitolul 8). în ciuda importanţei istorice, ea poate fi considerată în cel mai bun caz un model fenomenologic.

Teoria ansamblurilor nu ne duce mai departe nici dacă o extindem asociind entropia cu o funcţie de fază microscopică (în mecanica clasică) sau cu un operator hermitic (în mecanica cuantică). Aceste concluzii negative sînt descrise în paragrafele intitulate „Entropia Gibbs" şi „Teorema Poincare—Misra", din capitolul 7.

Rămînem astfel cu foarte puţine posibilităţi, dacă nu acceptăm alternativa de a accepta punctul de vedere după care ireversibilitatea rezultă din erori sau din aproximaţii suplimentare, adăugate la mecanica clasică sau cuantică.

în orice caz, a apărut acum o abordare nouă radical diferită :■ ideea de a asocia entropia macroscopică (sau funcţia Liapunov) cu un operator microscopic al entropie, numit $M^{####}$.

Acesta este un pas important: în mecanica clasică eram obişnuiţi să - considerăm^ observabilele ca funcţii de corelaţii şi de impulsuri. Introducerea operatorului lui Liouville *L* în teoria clasică şi cuantică a ansamblurilor (vezi capitolele 2 şi 3), ne-a pregătit însă pentru acest pas nou, care este de natură total diferită. într-adevăr,

---

Din punct de vedere istoric este interesant că transformarea neunitară A, care conduce de la ecuţia Liouville obişnuită la ecuaţiile cinetice (vezi paragraful intitulat ,,O nouă teorie a transformării", din capitolul 8) a fost prima găsită. Numai recent s-a înţeles că aceasta înseamnă că există un operator suplimentar in reprezentarea originală (hamil- toniană) şi, de aceea, in acest sens descrierea dinamică obişnuită nu era completă.

teoria ansamblurilor era considerată o „aproximaţie”, pe cînd cea „fundamentală” se baza pe traiectorii şi funcţii de undă. O dată cu introducerea operatorului *M,* situaţia se schimbă. Descrierea cu ajutorul fasciculelor de traiectorii sau al funcţiilor de distribuţie devine fundamentală; nu se mai poate efectua nici o reducere la traiectorii individuale sau la funcţii de undă.

Sensul fizic al entropiei şi timpului ca operatori este discutat în capitolele 7 şi 8 ca şi în anexele A şi C (vezi în special „Introducerea” şi paragraful intitulat „Un principiu al complementarităţii «extinse»’’, din capitolul 7 şi paragrafele intitulate „Ireversibilitatea” şi „Formalismul mecanicii clasice şi cuantice”, „Construcţia operatorului entropie şi teoria transformării” şi „Particule şi disipare — un microcosmos nehamiltonian”, din capitolul 8), Deoarece operatorii au fost introduşi prima dată în fizică prin mecanica cuantică, în memoria majorităţii oamenilor de ştiinţă a rămas o legătură strînsă între cuantificare, care implică constanta lui Planck h şi apariţia operatorilor. Asocierea operatorilor cu mărimi fizice are însă un sens mai larg, cu totul independent de cuantificare. Ea înseamnă, în principiu, că din anumite motive descrierea clasică cu ajutorul traiectoriilor trebuie abandonată fie din cauza instabilităţii şi caracterului aleatoriu de la nivel microscopic (vezi anexa A), fie din cauza „corelaţiilor” cuantice (vezi anexa D).

Pentru mecanica clasică putem prezenta situaţia în modul următor. Descrierea uzuală (fig. 9.1 *a)* se face cu ajutorul traiectoriilor sau orbitelor generate, de ecuaţiile lui Hamilton (2.4). Cealaltă descriere (fig. 9.1 b) se realizează cu ajutorul funcţiilor de distribuţie (2.8), mişcarea fiind determinată de operatorul Liouville.

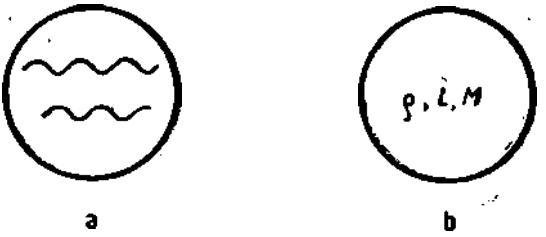


Fig. 9.1

Cele două descrieri pot fi diferite numai dacă nu putem trece de la una la alta în orice moment. Motivaţia fizică a acestei afirmaţii a fost discutată în paragraful despre stabilitate slabă din capitolul 2. Experimentele efectuate cu o precizie arbitrară, dar finită ne-au condus nuinai la identificarea unei anumite regiuni -*finite* a spaţiului fazelor, în care se poate afla sistemul. Problema este atunci dacă putem efectua, cel puţin în principiu, un proces care limitează tranziţia ca cel indicat în figura .9.2, din această regiune spre un punct *P,* la o funcţie 5, corespunzătoare unei orbite bine definite.

Acest proces care limitează tranziţia este legat de problema stabilităţii slabe, discutată în capitolul 2. Cînd în fiecare regiune — *oricît de mică* — a spaţiului fazelor avem o varietate de traiectorii devine imposibil să conducem un astfel de proces. Atunci descrierea microscopică devine atît de „complexă", încîţ nu o putem depăşi cu ajutorul funcţiilor de distribuţie. în prezent cunoaştem două tipuri de sisteme dinamice pentru care lucrurile decurg în acest mod : sisteme cu proprietăţi de amestecare suficient de puternice şi sisteme care prezintă catastrofa Poincare (vezi capitolele 2 şi 7 şi anexele A şi B). De fapt, aproape „toate" sistemele dinamice, cu excepţia cîtorva exemple „didactice", aparţin acestor categorii. Vom reveni la această problemă în paragraful următor.

S-ar putea crede că astfel de „limite naturale" ale fizicii clasice sau cuantice ar conduce la o descreştere a puterii lor de prezicere. După opinia mea, exact afirmaţia inversă este adevărată. Putem face acum afirmaţii despre evoluţia funcţiilor de distribuţie care depăşesc ceea ce se poate spune despre traiectoriile individuale. Apar noi concepte.

Printre cele mai interesante astfel de concepte noi sînt operatorul microscopic al entropiei M şi operatorul

Fig. 9.2

timpului *T.* Ne ocupăm aici de un al doilea timp, ut timp intern, cu totul diferit de timpul care în mecanica clasică sau cuantică marchează pur şi simplu traiectoriile sau funcţiile de undă. Am văzut că acest operator al timpului satisface o nouă relaţie de incertitudine cu operatorul Liouville *L* (vezi ecuaţia (8.22) şi anexele A şi C). Putem defini mediile şi prin formele biliniare

$$<T>\mathrm{trp}^{+} + Tp\ ; <T^2>\mathrm{trp}+ + T^2\mathrm{p}.' \qquad (9.1)$$

Este interesant că timpul ,,obişnuit" — marca dinamicii — devine atunci o simplă medie peste noul operatoi al timpului. Aceasta este de fapt o consecinţă a relaţiei de incertitudine (8.22) care implică

$$<O = \frac{4}{U}\text{“tr } L(e^{-iLt} p)^{+} re\text{-}\hat{}p] = cu$$

$$= itr\,[p^{+}e^{\cdot L\cdot}(Z, T - TL)e^{iLI} pj = \qquad (9.2)$$

$$= trp\ ^{+}p = constant.$$

Cu o normare adecvată putem lua această constantă egală cu unu. Atunci vedem că

$$dZ = d<T> \qquad (9.3)$$

Cu alte cuvinte, timpul macroscopic este simplu media pe noul operator al timpului. în această perspectivă, conceptul obişnuit de timp se obţine numai cînd *T* devine un operator banal, astfel încît cu (în mecanica clasică)

$$Tp(x, v, t) = tp(x, v, t). \qquad (9.4)$$

Atunci „vîrsta" esfe independentă de forma distribuţiei în spaţiul fazelor. Dimpotrivă, noul concept cere ca vîrsta să depindă de distribuţia însăşi şi de aceea nu mai este un parametru extern, o simplă etichetă, ca în formularea convenţională (vezi anexa A.)

Acum înţelegem. cît de adînc modifică noua

abordare punctul nostru de vedere asupra timpului, care rezultă acum ca un fel fde medie a „timpilor individuali” ai ansamblului.

Niveluri ale descoperirii

Multă vreme predictibilitatea absolută a mecanicii clasice sau fizica existenţei a fost considerată elementul esenţial al tabloului ştiinţific al lumii fizice. Este cu totul remarcabil că în trei secole de ştiinţă modernă (pare într-adevăr legitim să considerăm anul 1685 în care Newton a prezentat *Principiile* sale la Royal Society, ca data naşterii ştiinţei moderne) tabloul ştiinţific s-a deplasat spre o nouă şi mai subtilă concepţie, în care ambele caracteristici, deterministă şi stochastică, joacă un rol esenţial.

Să considerăm numai formularea statistică a legii a doua a termodinamicii, dată de Boltzmann, în care conceptul de probabilitate a jucat pentru prima dată un rol esenţial. Avem apoi mecanica cuantică, care păstrează determinismul, dar în cadrul unei teorii ce se ocupă cu funcţii de undă avînd un conţinut probabilistic. Astfel au apărut pentru prima dată probabilităţile în descrierea fundamentală microscopică.

Această evoluţie continuă. Găsim elemente stochastice esenţiale, nu numai în teoria bii'urcaţiilor la nivel macroscopic (vezi capitolul 5), dar şi în tratarea microscopică'; dată de mecanica clasică (vezi capitolele 7 şi 8). După cum am văzut, aceste noi elemente conduc finalmente la noi concepte de timp şi entropie, ale căror consecinţe trebuie încă explorate.

Este remarcabil că dinamica clasică, mecanica statistică şi teoria cuantică pot fi discutate pornind de la punctul de vedere al ansamblurilor, introdus de Einstein şi Gibbs. Cînd nu se mai poate face tranziţia de la ansamblu la traiectorie individuală, obţinem structuri teoretice diferite. Dinamica clasică a fost discutată aici din acest punct de vedere, în special tranziţia la mecanica statistică,

ca rezultat al stabilităţii slabe. S-a menţionat de asemenea că existenţa constantei universale *h* introduce corelaţii în spaţiul fazelor şi împiedică trecerea de la ansambluri la traiectorii individuale (detalii suplimentare sînt date în anexele C şi D). Rezultatele sînt prezentate in următoarea schemă :

Dinamicu clasică *(t <-> — t)*
(traiectorii)

h (coerenţă)

Instabilitat **Teorie cuantică** (amplitudini **de pro-**
i, - babilitate) (Z«-» —
Z)
instabilitate

Teorie — ireversibilit
statistică **ate (z «y»z)**

Teorie (lanţuri
F&ică macroseopică (limitată de bifurcajâi)

începem să fim capabili să coordonăm diferitele' nivele ale tratamentului discutat de repetate ori în această carte. Cîteva recomandări de circumspecţie sînt însă necesare. De exemplu, putem transforma tratamentul determinist (cu ajutorul ecuaţiei lui Liouville) într-un lanţ Markov (vezi anexa A) pentru o clasă de sisteme puternic instabile, căreia îi aparţine transformarea „brutarului". Oare este această transformare posibilă în situaţii mai generaje care implică o formă mai slabă de instabilitate ca de exemplu proprietatea de amestecare considerată în capitolul 2 ? Alt exemplu este teoria mecanicii cuantice (anexa C). Teoria instabilităţii din mecanica cuantică este încă în faza copilăriei.

i Clasificări suplimentare şi puncte noi de vedere vor mai apărea probabil în viitor- Totuşi schema noastră prezentă nu este goală şi contribuie cu unele caracteristici unificatoare la structura fizicii

teoretice.

Aici pare locul potrivit pentru cîteva comentarii asupra complexităţii dinamice asociate cu instabilitatea. în dinamica clasică piot, > cel -puţin, fi concepute unele situaţii simple care sînt reversibile :în timp (Z <-> —Z). Cînd ne ocupăm de procese chimice (şi a fortiori de procese biolo- ;ice) nu mai sînt posibile astfel' de situaţii, deoarece reacţiile chimice sînt întotdeauna asociate — aproape prin definiţie — cu procese ireversibile. Mai mult, măsurătorile — :are extind percepţiile noastre senzoriale — implică în nod necesar un element de ireversibilitate. De aceea cele iouă formulări ale legilor naturii (una pentru care *t- «-»* — *t* ?i alta pentru care *t ^t)* sînt în mod egal fundamentale. Avem nevoie de ambele formulări. Este adevărat că putem considera lumea traiectoriilor (sau a funcţiilor de undă) ?a o lume fundamentală. In această perspectivă se obţin îoi formulări cînd se introduc ipoteze suplimentare. Putem nsă considera ireversibilitatea ca elementul fundamental ii descrierii lumii fizice. în această perspectivă, lumea raiectoriilor şi a funcţiilor de undă corespunde, dimpotrivă mor idealizări de mare importanţă, cărora însă le lipsesc dementele esenţiale si nu pot fi studiate izolat•

Am ajuns la un lei de tabloţi coerent ţgrg va fi descris wva mai detaliat.

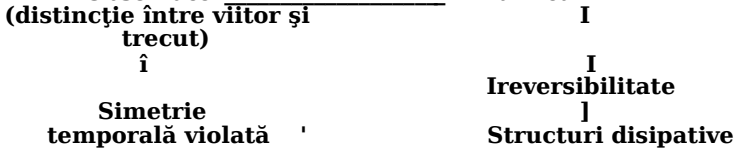
Trecut şi viitor

’ ‘i ...

O dată ce putem adăuga dinamicii o funcţie Liapunov, se poate face o distincţie-între viitor "şi trecut, exact ca în termodinamica macroscopică, în care viitorul este asociat cu o entropie mai iparg. Dar din nou avem nevoie de circumspecţie. Putem consţjui Q funcţie. Liapunov care creşte monoton cu „curgerea’’ timpului sau alta, care descreşte. în termeni mai tehpici; tranziţia de la situaţia reprezentată în figura 9.1 a., care corespunde unui *grup* dinamic, la cea reprezentată în figura 9.1 b, care corespunde unui *semigrup,* poate fi efectuată

în două moduri : într-unul, echilibrul este atins în „viitor”, iar în celălalt în „trecut”. Cu alte cuvinte simetria timphlui din dinamică poate fi violată pe două căi; cum să faci distincţia dintre ele este însă o problemă dificilă. Aşa cum am arătat în paragraful precedent, viaţa, chiar în cea . mai simplă formă a ei, *-presupune* o distincţie între trecut şi viitor. Organismele monocelulare, ca amoeba, se deplasează din medii sărace în hrană în medii bogate' în hrană. Pînă şi aceste organisme *anticipează* viitorul prin intermediul semnalelor primite de la mediul înconjurător.

Cînd studiem legi temporal reversibile ale dinamicii facem distincţie între trecut şi viitor, de exemplu, între prezicerea poziţiei Lunii sau calculul poziţiei ei în trecut. Distincţia între trecut şi viitor este un fel de concept primitiv care într-un sens precede activitatea ştiinţifică. Putem însă include acest concept primitiv într-o schemă coerentă după cum arată următoarea diagramă:



Pornim cu observatorul, un organism viu care face distincţie între viitor şi trecut, şi terminăm cu structurile disipative, care conţin, aşa cum am văzut, o „dimensiune istorică”. De aceea ne putem acum recunoaşte ca o formă evoluată a structurii disipative şi putem justifica într-un inod „obiectiv” distincţia dintre viitor şi trecut, introdusă de la început.

Din nou în acest punct de vedere, nu există nici un nivel de descriere pe care putem să-l considerăm fundamental. Descrierea structurilor coerente nu este mai puţin „fundamentală” decît este comportarea sistemelor dinamice simple.

Observaţi că tranziţia de la un nivel la altul implică „violarea simetriei” ; existenţa proceselor ireversibile la nivel microscopic, aşa cum este descrisă de ecuaţiile cinetice, violează simetria ecuaţiilor canonice (vezi capitolul 8), iar structurile

disipative pot la rîndul lor viola simetriile spaţiu-timpului.

însăşi posibilitatea existenţei unor astfel de scheme coerente implică existenţa proceselor de neechilibru şi deci a unui tablou al universului fizic, care, pentru anumite raţiuni cosmologice, asigură tipul necesar de mediu. Deşi *distincţia* dintre procese reversibile şi procese ireversibile este o problemă a dinamicii şi nu implică argumente cosmdlogice, posibilitatea existenţei vieţii şi activitatea observatorului nu pot fi disociate de mediul cosmologic în care se întîmplă să existăm. Cu toate acestea, întrebările : ce este ireversibilitatea la scară cosmică? putem introduce operatorul entropie în cadrul unei descrieri dinamice în care gravitaţia joacă un rol esenţial? sînt formidabile. Prefer să-mi confesez ignoranţa!

O lume deschisă

I,a baza imaginii fizicii -clasice se află convingerea că viitorul este determinat de prezent şi de aceea un studiu atent al prezentului permite dezvăluirea'viitorului. Dar acest punct de vedere n-a' fost niciodată mai mult decît o posibiliţate teoretică. Şi totuşi intr-un anume sens această posibilitate limitată a fost tin element esenţial al tabloului ştiinţific al lumii fizice. Putem chjar să o numim mitul fondator al ştiinţei clasice.

Situaţia s-a modificat radical astăzi. Este remarcabil că această modificare rezultă mai ales dintr-o mai bună înţelegere a limitărilor proceselor de măsurare, din cauza necesităţii de a lua în considerare rolul observatorului. Aceăsta este o temă ce reapate ‘în majoritatea ideilor de bază care au stat la originea' dezvoltării fizicii în stcolul al XX-lea.

Ea a fost deja prezentă în analiza făcută de Einstein spaţiu-timpului (1905) în către limitarea vitezei de propagare a semnalelor la valori mai mici decît viteza luminii în vid joacă un rol esenţial. Nu este, 'cu certitudine, incoerent din punct de vedere *logic* să- presupui că semnalele pot fi transmise cu

viteză- infinită; dar acest concept de spaţiu-timp galileian pare ' să fie ‘ în ‘ confKcţ cu mulţimea informaţiilor experimentale care .'•aii fost adunate peste ani. încorporarea limitării modului nostru de a acţiona asupra naturii a fost un element esenţial al progresului, jo ul observatorului în mecanica cuantică a fost o
temă ce a revenit frecvent în literatura ştiinţifică a ultimilor cincizeci de ani. Indiferent de progresele din viitor, rolul observatorului este esenţial. Realismul naiv al fizicii clasice, care presupunea că proprietăţile materiei se află „acolo”, independent de instalaţia experimentală, trebuia să fie revizuit.

Progresele descrise în această carte indică din [1]nou aceeaşi direcţie. Reversibilitatea teoretică provine din utilizarea idealizărilor din mecanica clasică sau cuantică care depăşesc posibilităţile de măsurare efectuate cu orice precizie finită. Ireversibilitatea pe care o observă n este o trăsătură a teoriilor care ţin seama în mod corespunzător de natura şi limitările observaţiei.

La începuturile termodinamicii găsim afirmaţii ,.negative”, care exprimă imposibilitatea anumitor transformări, în multe tratate principiul al doilea al termodinamicii este exprimat ca postulatul imposibilităţii transformării căldurii în lucru mecanic folosind o singură sursă.termică. Această afirmaţie negativă aparţine lumii macroscopice; într-un anume sens, am urmărit semnificaţia ei la nivel microscopic, unde devine, după cum am văzut, o afirmaţie despre observabilitatea entităţilor conceptuale de bază ale mecanicii clasice sau cuantice. Ca şi în teoria relativităţii, o afirmaţie negativă nu reprezintă sfîrşitul unei istorii \ ea conduce la noi structuri teoretice.

Am pierdut oare elementele esenţiale ale ştiinţei clasice în această evoluţie recentă ? Limitarea crescîndă a legilor deterministe înseamnă că trecem de la un univers închis, în care totul este dat, la unul nou, deschis fluctuaţiilor şi inovaţiilor.

Pentru majoritatea fondatorilor ştiinţei clasice — chiar pentru Einstein — ştiinţa a reprezentat o încercare de a depăşi lumea aparenţelor, de a ajunge la o lume fără timp de supremă raţionalitate

— lumea lui Spinoza. Poate însă există o formă mai subtilă de realitate, care cuprinde atît legi, cit şi jocuri, atît timp, cit şi eternitate. Secolul nostru este un secol al explorării: forme noi de artă, muzică, literatură, forme noi de ştiinţă. Acum, aproape de sfîrşitul acestui secol, nu putem încă prezice unde va duce acest capitol nou al istoriei omenirii, dar este sigur că el a generat un dialog nou între natură şi om.

ANEXE

ANEXA A. **OPERATORII TIAIP ŞI ENTROPIE PENTRU „TRANSFORMAREA BRUTARULUI”**

Discuţia care urmează reprezintă o încercare de a explica cum pot fi asociaţi cu transformarea brutarului, introdusă în capitolul 8, operatorul timpului, *T* (vezi ecuaţia (8.22)) şi operatorul entropiei microscopice *M.*

Rezultatele prezentate aici pe scurt rezumă un articol .recent al lui Misra, Prigogine şi Courbage[1], în care se pot găsi toate demonstraţiile şi diferite generalizări ale rezultatelor la alte sisteme. Alte aspecte legate de transformarea brutarului, care nit sînt tratate aici, pot fi găsite în articolele lui Lebowitz, Ornstein şi alţii [2].3.[4].s,6

Spaţiul fazelor Q va fi pătratul unitar în plan. Aşa cum se poate vedea din figura^'8.11, transformarea brutarului, *B,* trimite punctul *u(p.q)* din £1 în Bco cu

$$Ba = (2/>,y/2) \text{ dacă } 0 < p < 2\text{-},$$

$$Bu> = ţzp\text{-}l,\ q/2\text{-}ţ\text{-} \text{ dacă } < p < 1 \qquad \text{(A.l)}$$

Transformarea *B* descrie un proces cjiscret ce are loc la intervale de timp regulate şi tinde să fragmenteze progresiv un element de suprafaţă arbitrar dat. De exemplu să aplicăm transformarea^ jumătăţii pătratului 0< *q* <1/2. Rezultatul este' prezentat în figura A.l.

Cînd transformarea brutarului se repetă de mai multe ori, jumătatea iniţială a pătratului se descompune în dreptunghiuri tot mai mici, ca în figura A.2.

După un timp, fragmentarea devine atît de fină, încît indiferent de precizia observaţiei (presupusă numai finită) distribuţia va apărea uniformă. în

acest stadiu sistemul a atins distribuţia (microcanonică) de echilibru.

Transformarea brutarului admite o remarcabilă reprezentare ca q „deplasare Bernoulli”. Pentru a înţelege

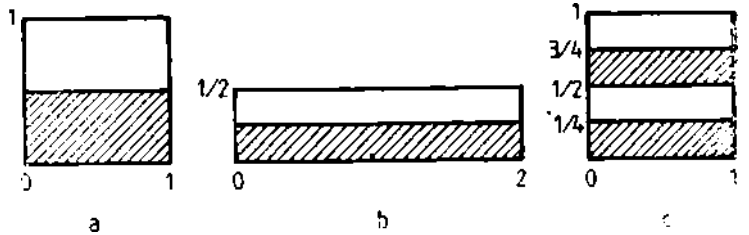


Fig. J.l. a transformării brutarului la jumătatea de

această Jegătură, scriem coordonatele p şi q ca o dezvoltare binară,

$$p = O' \; UyU_2 \; . \; .$$
$$q = 0\text{-} \; u_o u\text{-}_v \; . \; . \; .$$

Această notaţie are semnificaţia că

$$p = \frac{u_1}{2} + \frac{u_2}{2^2} + \quad \text{sau şi similar pentru } q.$$

Aici u ia valorile 0

Un punct <o în fl este , de aceea reprezentat de şirul dublu {«,} cu i =0, Al, *±2 ...* Folosind exemple concrete, se poate verifica uşor că lui *Bu>* îi corespunde şirul *{u'i},* în care *u] = u,■:* Se observă clar că transformarea brutarului induce o deplasare a şirului. Tocmai pentru acest motiv se vorbeşt e despre o „deplasare Ber- noulli”[6].

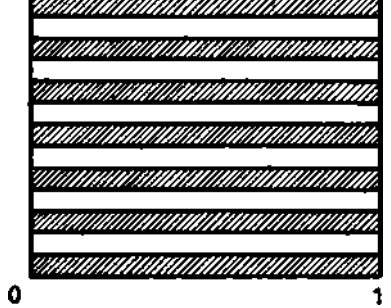


Fig. A.2. Efectul unor transformări succesive ale brutarului asupra jumătăţii

Să considerăm o bază ortonormală, simplă pentru toate funcţiile de pătrat, integrabilă în „spaţiul fazelor \ Fie A' funcţia definită pe (0, 1) prin

$$= \qquad \text{(A.2)}$$
$$X(0) = -1.$$

Pentru fiecare *n* întreg, o funcţie X„(co) este definită în Q prin

X»(w) = *X(u„).* (A.3)

Valoarea lui $X_{„}(v>)$ în fiecare punct al lui îl depinde de **aoeea numai** de a w-a cifră dîn dezvoltarea binară a coor**donatelor** *p, q.*

în plus, definim pentru fiecare mulţime finită de numere întregi (w_x, n_2, — n funcţia-produs $X_H(<A)$,

$$X_{„}(<o) = X_{ni}\,(<o)\text{-}X_{„},\,(co)\,\text{-}\,\ldots\,\text{-}X_{,}\,\hat{}).$$

Folosim de asemenea notaţia

$$X\hat{}) = 1, \qquad \text{(A.4)}$$

în care Xg,(w) corespund ansamblului microcanonic. Se poate verifica că această mulţime de funcţii formează într-adevăr o bază ortonormală. Aşa cum se obişnuieşte curent în mecanica cuantică (vezi secţiunea asupra regulilor de cuantificare din capitolul 3) aceasta înseamnă că

$$\int_{\mathbf{Jo}} (o>)dw = 8_{„„}\text{-},$$

în care $8_{„„}$- este egal cu 1 cînd $n = n'$ (adică $n_Y = n\{$ ... şi n_N = n,v)şi este zero pentru n n'. De exemplu, uti- lizînd ecuaţia (A.3), este uşor de verificat că (vezi de asemenea figurile A.3 şi A.6)

$$\int_{Jn} C\,,\, X_1(«)X_2(«)doj = 0.$$

Funcţiile $X_{„}(<o)$ împreună cu A® formează de asemenea o mulţime *completă*: fiecare funcţie (de pătrat integrabil) pe £1 poate fi dezvoltată ca o combinaţie convenabilă a acestor funcţii.

în cele ce urmează vom utiliza tin produs scalar de două funcţii de pătrat integrabil $f_{lt}\ f_2$, definite prin

$$(\,,/\text{ţ}^{f}(w)/_2(w)dw.$$
$$\text{-}'n$$

Transformarea brutarului poate fi de asemenea exprimată cu ajutorul unui operator U care acţionează asupra funcţiilor 4>(w) (aşa cum se prezintă în tratate — vezi Arnold şi Avez[5] — U este un operator unitar) :

$$((7<D)(_W) = <D(S_U). \qquad \text{(A.5)}$$

Ca rezultat, folosind ecuaţia (A.3), obţinem

$$(UXpi\hat{} = Xj(Bu>) =$$
$$= X(u\hat{}) = \qquad \text{(A.6)}$$

-X^i(co)

sau, mai general,

$$uX_n = X_{n+l},$$

în care $n + 1$ este mulţimea de întregi $(n_1 + 1, n_2$ - f- E • . . . . ,$n_N + 1$). De aceea transformarea brutarului conduce la o *simplă deplasare a funcţiilor de bază.* Acum introducem funcţia caracteristică O A a unui domeniu A din Q. Aceasta este funcţia care ia valoarea 1 pe A şi se anulează în restul lui £1. Putem exprima astfel de funcţii caracteristice în baza X_n deja introdusă.

De exemplu, să considerăm Prin definiţie, XJw) = $X(w_t)$ este o funcţie care ia valoarea —1 cînd «! = 0 (adică pentru 0 < *p* 1/2) şi +1 cînd u_1 = 1 (adică pentru 1/2 *p* < 1). Deci X_1(w) ia valoarea —1 pe jumătatea stingă a pătratului, *A",* şi +1 pe jumătatea dreaptă A). Acum sînt uşor de scris funcţiile caracteristice ale „atomilor" acestei partiţii (AJ, AJ) a pătratului. Expresiile funcţiilor caracteristice sînt reproduse în figura A.3. Expresii similare sînt valabile pentru, funcţii caracteristice, corespunzătoare unor partiţii fixate.

Vom examina acum evoluţia unui domeniu arbitrar din £1 şi vom lega această evoluţie cu ideea de „stabilitate slabă", discutată în repetate rînduri în această carte (vezi paragraful despre stabilitate slabă din capitolul 2). Putem obţine funcţia caracteristică a domeniului transformat B'A din ecuaţia (A.5), folosind succesiunea de

$$\Phi_{B^{-1}A}(\omega) = \begin{cases}$$

definiţii

$$\begin{array}{rl} & 1, \quad \textbf{ue } B^{-1}\textbf{A} \\ \text{dacă} & \textbf{co £ B-'A} \\ 1, & \textbf{A} \\ \text{dacă} & Bu > \textbf{A} \end{array}$$

$$\textbf{= (Bw) =} (L^{T} < D_{A}) \textbf{ (w).} \qquad \textbf{(A.7)}$$

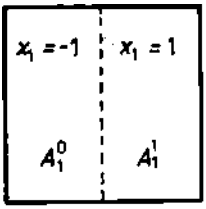
Obţinem deci

$$\blacklozenge \qquad \hat{}2,—_{IA} — E \bullet \qquad \text{(A.8)}$$

De exemplu, domeniul AJ, se transformă după *n*

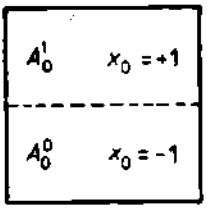
aplicări ale operatorului B-[1] în *B [n] A* J= A,[0],^ (vezi figura A.3 pentru formele acestor domenii şi funcţiile lor caracteristice cu ajutorul bazei *Xţ).*

Pentru cazul general, putem considera un „atom" arbitrar de mic din fîi, de lărgimea *Xp* = (1/2)" şi înăl /ţime Aş = (1/2)"'. Mulţimea acestor 2" x 2[m] „atomi" for"



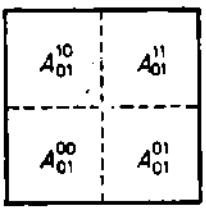
$$\Phi_{A_1^0} = \frac{1 - X_1}{2}$$

$$\Phi_{A_1^1} = \frac{1 + X_1}{2}$$



$$\Phi_{A_0^0} = \frac{1 - X_0}{2}$$

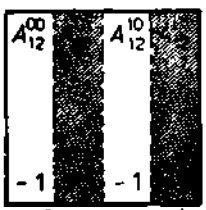
$$\Phi_{A_0^1} = \frac{1 + X_0}{2}$$



$$A_0^0 \cap A_1^0 = A_{01}^{00}$$

$$\Phi_{A_0^0 \cap A_1^0} = \Phi_{A_0^0} \cdot \Phi_{A_1^0} \text{ etc.}$$

$$\Phi_{A_{01}^{00}} = \frac{1 - X_0}{2} \cdot \frac{1 - X_1}{2} \text{ etc.}$$



$$\Phi_{A_2^0} = \frac{1 - X_2}{2} = U\Phi_{A_1^0} = \Phi_{B^{-1}A_1^0}$$

$$\Phi_{A_2^1} = \frac{1 + X_2}{2} = U\Phi_{A_1^1} = \Phi_{B^{-1}A_1^1}$$

$$\Phi_{A_{12}^{01}} = \frac{1 - X_1}{2} \cdot \frac{1 + X_2}{2} \text{ etc.}$$

j 1=^2 HHltii = ^2 ?' ^jnc jia *2

Fig. A.3. Exemple care arată formele suprafeţelor *A^* şi intersecţiile lor în care suprafaţa *Aj* este mulţimea punctelor *u>* astfel incit *u_i=j* şi Aii/" este mulţimea punctelor o astfel încît *u_f=j, u_u=j'....* Mai mult, am dat valorile *i* = 0, 1, 2, pe aceste

suprafeţe şi funcţiile lor caracteristice şi aşa mai departe. meză partiţia P_{nm} a lui Q. Putem scrie funcţiile caracteristice ale unor astfel de „atomi", A„

„, în funcţie de A', astfel:

$$=(^{1\pm}/\bullet''')\blacksquare\ (^{1}/\blacksquare'')\ \blacksquare\ \bullet\ \bullet\ ^{(A_9}>$$

Astfel de „atomi" pot fi aleşi oricît de mici dorim, mărind valorile lui *n* şi *m.* Este interesant că după *{m* + 1) aplicări ale lui B^{-1}, A,. ,„ va fi scindat în doi atomi şi aceasta rezultă din ecuaţia (A.9),

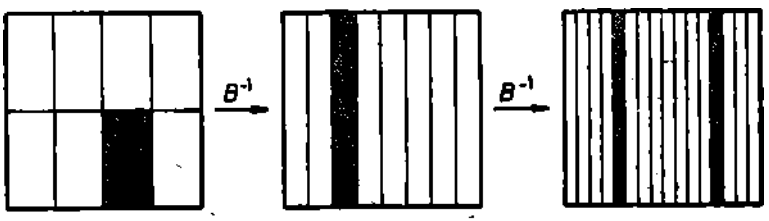
(Jm + 1 $

$$_{+}(1\pm\pm)(2\pm A)\ldots\ (2\pm\hat{}\,)_{=}$$

$$\hat{}O.rt + m+l + \hat{}A'O.n + m+l\ '\quad (A.10)$$

Cei doi „atomi" obţinuţi în acest fel sînt simetrici şi separaţi prin $2^{"+m}$ subdiviziuni, ca în figura A.4. Acelaşi rezultat se poate obţine prin aplicări succesive ale lui *B* în loc de $B^{\sim Y}$. Chiar dacă în momentul iniţial sistemul se află într-o regiune arbitrar de mică a spaţiului fazelor, el va evolua deci în timp spre domenii distincte, separate în spaţiul fazelor şi putem estima doar probabilităţile de a' găsi sistemul îij aceste domenii diferite. Cu alte cuvinte, *fiecare regiune (oricît de mică)* conţine diferite tipuri de „traiectorii" conducînd la diferite domenii. Aceasta este tocmai definiţia stabilităţii slabe.

După aceste consideraţii preliminare să introducem o- peratorul fundamental *T,* care corespunde „vîrstei" sau



$$\Phi_{\Delta_{0,2}} = \frac{(1-X_0)}{2}\,\frac{(1+X_1)}{2}\,\frac{(1-X_2)}{2}$$

Fig. A.4. Scindarea lui $A_{o\,2}$ prin două aplicări ale lui B^{1}.

timpului „intern". Prin definiţie, el satisface (pentru transformări continue) „relaţia de incertitudine" (vezi e- cuaţia (8.22))

$$-i[£, T] = I.$$

Transformarea unitară U asociată cu transformarea brutarului discretă poate fi scrisă formal astfel:

$$U = e^{-iL}$$

unde T corespunde intervalului de timp dintre două transformări (putem lua T = 1). Relaţia de incertitudine pentru L induce relaţia

$$[T, U] = U$$

sau

$$U^{-1}TU = T + J. \qquad \text{(A.ll)}$$

în cazul transformării brutarului, este uşor de construit expresia explicită a lui T (pentru detalii, vezi Misra, Prigogine şi Courbage[1]). Am văzut că atunci cînd U este aplicat funcţiilor de bază $\{A_n\}$ deplasează pe X_H în X_{n+i}.

De aceea nu este surprinzător că mărimile X_n sînt vectori proprii ai operatorului conjugat T. Mai mult, pentru fiecare AŢ valoare proprie corespunzătoare este maximul lui n, (amintiţi-vă că n este o mulţime finită de întregi, $n_1, \ldots n\$$). De exemplu, valoarea proprie corespunzătoare lui X_n este n, cea corespunzătoare lui A_0AJA_2 este 2 şi aşa mai departe. Ca rezultat forma spec-. trală ă lui T este

$$+ \square = ' \; T = £ \, nE_n. \qquad \text{(A.12)}$$

$$n = -\infty$$

Aici E_n este o proiecţie pe subspaţiu în ortoconiplementul ansamblului microcanonic, generat de funcţiile A_n: $X, X_n \; (i < n), \; XiXjX_n (i, j < \infty)$ şi aşa mâi departe. Putem verifica că

$$UE_nU^{-1} = E_{n+1}, \qquad \text{(A. 13)}$$

iar aceasta implică direct relaţia (A.ll). Valorile proprii ale lui T (valorile numerice ale operatorului

vîrstă) sînt toate întregi de la — oo la +°o. Acest fapt are un sens fizic simplu. Dacă, de>exemplu, considerăm o funcţie proprie corespunzătoare vîrstei 2, ca A_2, aplicarea lui U o transformă în X_3, care este o funcţie proprie corespunzătoare vîrstei 3 şi aşa mai departe.

Nu toate distribuţiile au o vîrstă bine definită: de exemplu o suprapunere a lui cu X_2 nu are o vîrstă bine definită. Dar putem întotdeauna introduce o „vîrstă medie" pentru o distribuţie p sau mai exact pentru excesul p = p — 1 lui p faţă de distribuţia de echilibru p = 1. (Observaţi că Aj fiind negativ pe o porţiune a lui £1 nu este o funcţie de distribuţie, pe cînd 1 -j- X_{lt} fiind nenegativ peste tot, este o funcţie de distribuţie.) Conform cu definiţiile mecanicii cuantice, „vîrstă medie" a lui p (sau p) va fi dată de

$$\mathbf{T(p) = \ 2 \ <?rp>.} \qquad \text{(A.14)}$$

Vedem de exemplu că „vîrstă" lui p^ = 1 ± A„ este bine definită,

$$T(_{PA}) = \langle X_{„}, TX_{„} \rangle = 11. \qquad \text{(A.15)}$$

Mai general, putem scrie p sub forma

$$P = Ec_{„}x_{„} = E \qquad \text{(A.16)}$$

în care *n(n)* este mulţimea întregilor avînd maximul *n.* Astfel, din ecuaţia (A. 14) obţinem

$$T(P) = \hat{}E\langle EM'EwO = \ _{n(n)}$$

$$= E\ 4 - E\ _{ic_{„}\ i^2]} -$$

$$.= E \qquad \text{(A. 17)}$$

în care sînt coeficienţi pozitivi,

$$\frac{a - \blacksquare^{1} \qquad ic\ i^2}{1\ IPI\ 1\ _{„(>i)}} \qquad \text{(A. 18)}$$

Coeficientul ţi„ reprezintă probabilitatea de a găsi sistemul la vîrstă *n.* într-adevăr putem vorbi

deoarece avem

$$E\ (i_n = 1. \qquad \text{(A.19)}$$

Asemănarea <cu regulile mecanicii cuantice este izbitoare. Există însă o explicaţie simplă a acestui fapt: relaţia de incertitudine (ecuaţia (A. 11)) dintre evoluţia în timp şi vîrstă *T.* Putem de asemenea defini fluctuaţia vîrstei si alte caracteristici ale distribuţiei stabile a vîrste- lor. [1]

Operatorul microscopic al entropiei *M* urmează direct. El este suma a doi termeni. ^Sîntem strîns legaţi- de funcţiile proprii ale lui *T.* Protectorii proprii corespunzători sînt $E_{„}$, iar valorile proprii formează un şir descrescător X;, de numere reale, care tinde spre zero pentru *n* -> oo şi spre 1 pentru *n* -> — oo.

în plus, *M* conţine operatorul de proiecţie pe ansamblul microcanonic,

$$P_o p = <p, 1> \cdot 1 = \int_{Jn} p(w)dco. \qquad \text{(A.20)}$$

Putem deci scrie *M* sub forma

$$M = £\ \hat{}E_n + P_0. \qquad \text{(A.21)}$$

Există o întreagă mulţime de operatori entropie, în funcţie de alegerea şirului $\{X^2\}$. Să verificăm dacă definiţia (A.21) conduce într-adevăr la comportarea corectă a funcţiei •Liapunov Q(p), definită ca

$$'Q(p) = <p, Mp>. \qquad \text{(A.22)}$$

într-adevăr, utilizînd ecuaţii!^ (A. 13) şi (A.22), obţinem £2(L_P) - Q($_P$) = <Lp, MC7p> - Q, Mp> =

$$= E\ (XUt- X^2_{„}\ )||\hat{}PH^2- \qquad \text{(A.23)}$$

Proprietatea fundamentală este variaţia monotonă în timp a lui Q (este o problemă de definiţie să ceri acestei funcţii să *crească* sau să

descrească monoton cu timpul). Fiecare treaptă micşorează valoarea variabilei Liapunov (fig. A.5). Variaţia monotonă a lui £2 este consecinţa existenţei operatorului timp *T,* care rezultă el însuşi din „stabilitatea slabă" a transformării dinamice. Nu este necesară abordarea consideraţiilor probabilistice.

Din cele spuse decurg rezultate şi proprietăţi importante. Mai întîi, transformarea neunitară A, introdusă în

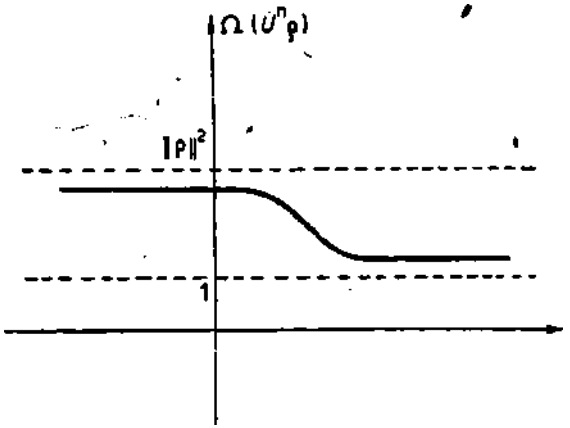


Fig. A.5. Comportarea lui Q(U"p) pentru o stare normată p.

text, poate fi construită explicit. Ea corespunde rădăcinii pătrate a lui *M* şi are următoarea formă spectrală:

$$A = 5D\ X_{„}E_{„} + P_{0}.$$
$$n - < — oo \quad {}_{w}$$

Această transformare induce un semigrup de contracţie corespunzător generatorului U — At/A^{-1}. într-adevăr avem o normă monoton descrescătoare (vezi ecuaţia (A.23))'

$$| |î>p | j^2 = <AL'"p, AL'"p> =$$
$$= <q"p, MU-?>,$$

în care p = Ap. Se poate aiăta că această transformare duce o stare într-o altă stare (păstrează semnul pozitiv şi normalitatea). Altă proprietate importantă a transformării este că delocalizează distribuţia. Această înseamnă că

dacă p are o valoare ce nu se anulează numai într-o regiune A, atunci Ap are o densitate diferită de zero aproa

- pe peste tot. în schema A, apropierea de echilibru corespunde anulării excesului local faţă de echilibru în fie - care regiune. Putem vedea această proprietate în exemplul simplu al distribuţiei p = 1 — X_T (fig. A.6). Această distribuţie are valoarea 2 în jumătatea stîngă a pătratului şi se anulează în dreapta, pe cînd Ap = 1 — XjXjeste pozitiv peste tot, deoarece este strict pozitivă şi sub- unitară. Verificăm că

b ” p = 1 — X j + „,

a Distribuţia p=Ap = 1-

b. Distribuţia p

Fig. A.6. Delocalizarea lui p = 1 — *A',*.

CU

•A)4* n' i $\dot{t}\dot{t} - Xj$ -p ff pn t

$X\hat{}n$ este excesul faţă de distribuţia de echilibru şi tinde spre zero cu creşterea lui *n,* deoarece

$$I\ |X_{1+}„\ 11^2 = x?_{+}„\ o.$$

Se put introduce d- asemenea şi alte concepte ci „masurile" asociate cu partiţia pătratului, dar astfel de detalii nu vor fi abordate aici .

Acest exemplu simplu arată cum geonetria, dinimica şi ireversibilitatea pot fi legate în cadrul utiei extinderi a dinamicii clasice,' implicînd observabde suplimentare ca *T* sau *M,* reprezentate prin operatori adecvaţi.

Vedem de asemenea cam cerinţa unei funcţii I/apauoz un·versale poate fi satisfăcută utilizîud transformări neunitare („rădăcina pătrată" a lui *M),* care depind ele însele de dinamici sistemului. Analogia cu ideile futidamm- tale ale'relativităţii generale (utilizarea conceptelor geometrice pentru a exprima legile într-o formă simplă) este izbitoare.

BIDLIOUR AFIE l.'B. Misra, I. Prigogine şi M. Courbage, *„Proceedings of the Naţional Academy of Sciences",* U.S.A., 76, (1979), 3307: *„Physica"* 98 A (1979), 1.

2 . J.L. Lebowitz, *Proceedings of I.U.P.A.P. Conference on Statisticul Mechanics* (Chicago, 1971).
3. D.S. Ornstein, „Advances in Mathematics", 4, (1970), 337.
4. J.G. Sinai, *Theory of Dynamical Systems,* voi. 1, Danemarca Aarhus University, 1970.
5. V.I. Arnold şi A. Avez. *Ergodic Problems of Clasica! Mechanics,* New York, Benjamin, 1968.
6. P. Shields, *The Theory of Bernonlli - Shifts,* Chicago, University of Chicago Press; 1973.

ANEXA B. REZONANŢE ŞI DESCRIEREA CINETICĂ

Aşa cum s-a menţionat în capitolul 8 (vezi paragrafele intitulate „Construcţia operatorului entropiei" şi „Operatorul entropiei şi catastrofa Poincare"), operatorul microscopic *M* poate exista în două cazuri: unul corespunde sistemelor cp proprietăţi de amestecare puternice (vezi exemplul din anexa A), iar celălalt corespunde „catastrofei Poincare". în cel de al doilea caz, un rol important este jucat de operatorul de ciocnire 'I'(z), definit prin (8.33). în această anexă se prezintă un caz în care operatorul de ciocnire poate fi calculat explicit. Deşi exemplul ce urmează a fi Considerat este întrucîtva schematic, el arată sensul rezonanţelor care sînt foarte importante în abordarea lui Poincare (vezi capitolul 3) şi legătura lor cu limita lui H' pentru z -> 0, care corespunde comportării pe termen lung şi care este mărimea fundamentală care apare în teoria cinetică. Pentru a vedea mai clar lucrurile, paragraful despre operatorul entropiei şi catastrofa Poincare din capitolul' 8 trebuie dezvoltate în continuare.

Descompunerea rezolvantului L poate fi scrisă cu ajutorul rezolvantului *QLQ,*

$$(L\text{-}z)\text{-}' = [P + \text{eGOT'(z)} - z]\text{-i}[\ P + \text{®(z)}] + \quad ' \\ + \text{aW}, \qquad \text{(BA)}$$

în care

$$<°(z) = -(QLQ - z)\sim'QLP, \qquad (B.2)$$

$$®(2) = —PLQ(QLQ - z)\sim| \qquad (B.3)$$

$$S(z)= -Q(QLQ - z)\sim| \qquad (B.4)$$

$$= PLP + Y(z), \qquad (B.5)$$

unde T este operatorul de ciocnire, definit prin (8.33). Operatorul de creaţie S(.<) „creează" corelaţii (vectori în subspaţiul *Q)* din vacuum (vectori în subspaţiul *P).* Similar, ® şi 2 sînt operatori de distrugere şi propagare[1]. Inversia Laplace a ecuaţiei (B.l) dă soluţia ecuaţiei Liouville în variabila timp,

$$|PW> = \underset{2\text{-}i}{} dz^{[P + £(;)) X \qquad |$$

$$X [T(z) - z^P + ®(z)J + 3(^)\} ip(0)>, \qquad (B.6)$$

în care <Ja|p(/)> este densitatea „în fază" şi *B* este **o** linie paralelă cu axa *z* reală, direcţionată de la dreapta spre stînga şi situată deasupra tuturor singularităţilor integrandului. Proiecţia *P* a ecuaţiei (B.6) verifică ecuaţia principală nemarkoviană exactă, obţinută de Resibiois şi de mine cu cîţiva ani în urmă[1,2],

$$j\text{-}_tP|9> = \sim iPLP \bullet Pi_P> - j \underset{o}{\overset{t}{}} dvG(; - T)P|_?(V)> +$$

$$+FW<2|P(0)>, \qquad (B.7)$$

în care *G* şi *F* sînt inversele transformărilor Laplace ale lui 'F şi ®. După cum se poate vedea din ecuaţia (B.7), evoluţia lui P|p(£)> depinde de valorile lui P| p(/)> la timpi anteriori şi. de corelaţiile iniţiale. La limita timpilor lungi *t* ->• oo ecuaţia (B.7) poate fi înlocuită totuşi — în condiţii convenabile — cu următoarea ecuaţie cinetică Markov, obţinută de Resibois şi de mine,

$$i\ 1\ P \mid p(/)> = \underset{ct}{} QY(iO +)P \mid p(f)>, \qquad (B.8)$$

care este ecuaţia (8.34), corectată cu operatorul £1.

Natura lui 'F(iO-f-) şi[1] S(iO⁺) impune restricţii asupra proprietăţilor invarianţilor dinamici, după cum s-a văzut în ecuaţia (8.35). Mai departe, arătînd

că

$$\lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \exp(-ivL)\,dv = E - \lim_{s \to 0^+} z(z - L)^{-1}, \quad \text{(B.9)}$$

0 în care E este operatorul de proiecţie al lui L pe spaţiul nul— (subspaţiul invariantului dinamic). **Si<**ey a ciatat cum sînt legaţi între ei invarianţii, mediile peste un timp infinit şi valoarea limitei lui T pentru z -> iC-p[4]. El a arătat că atunci eir.d $[z - T(z)]^{-1}$ posedă un pol simplu ca singularitate la $z = 0$ şi cînd

$$P|g\rangle = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \exp(-iHt)\,P|f\rangle, \quad \text{(B.10)}$$

atupei lui P ■£> îi corespunde numai un P |J} dacă şi numai dacă H'(a) -> 0, cînd z -> i0-ţ~. Figura B.l este o reprezentare schematică a relaţiei dintre valoarea iniţială a mediei temporale $P|J)$ de mai sus şi valoarea ei finală $P|£),$ ca o funcţie de Y(iC-|-). Condiţia h (iC +) = 0 este echivalentă cu acest rezultat, dacă şi minai dacă zero

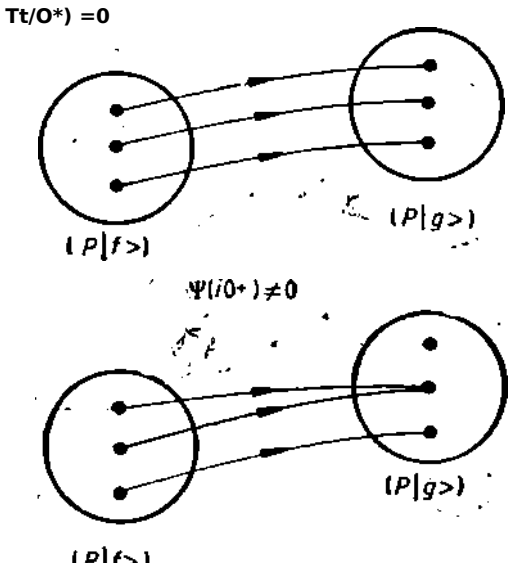


Fig. B.l Neanularea lui H'pO !) şi re aţia între stările iniţiale *P|f}* şi proiecţia *P* a mediilor la timp infinit corespunzătoare

este singurul vector din subspaţiul P ortogonal pe fiecare invariant[3].

Să considerăm exemplul studiat de Stey[3], menţionat mai sus. Sistemul are un grad de libertate, iar starea $(J,$ a), exprimată în variabile acţiune-unghi evoluează conform cu ecuaţiile lui Hamilton,.

$$\frac{dj}{di} = -\frac{da}{ga} = \frac{gH}{di} \quad cJ \qquad n)$$

şi hamiltonianul este luat sub forma

$$H(J, \text{a}) = \text{coj} - 27 \sin(\text{a}). \qquad \text{(B.12)}$$

Din soluţia ecuaţiei (B.ll) vedem că sînt posibile două tipuri de curgere. Primul, cînd « / 0, în care fiecare regiune mărginită din fluidul fazelor în planul $(J,$ a) suferă o deformare periodică, efectuînd în acelaşi timp o mişcare oscilatorie într-o bandă paralelă cu axa a (vezi fig. B.2). Al doilea tip de mişcare apare la limita GJ ->■ 0, la care fiecare regiune curge paralel cu axa J şi se extinde continuu de-a. lungul liniei de curgere, devenind infinit de lungă cînd t -> oo (vezi fig. BC3). La limita <o -> 0,

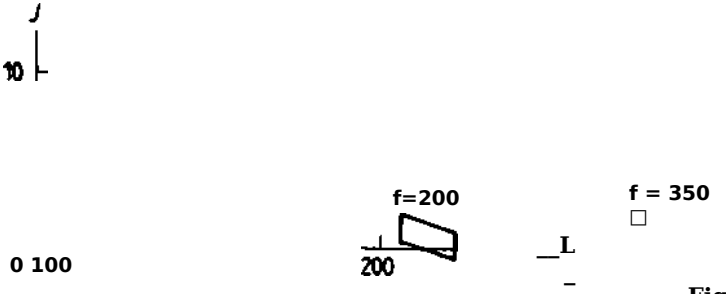


Fig. B.2. Curgere oscilatorie în spaţiul fazelor (w/ 0).

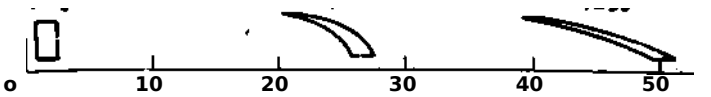


Fig. B.3. Curgerea neoscilatorie nemărginită în spaţiul

distanţa dintre puncte în planul *(J,* a) diverge, cînd *t* —> oo.

Pgjitru analizarea acestui sistem din punctul de vedere al ecuaţiei Liouville (2.12), întîi examinăm elementele matricei operatorului Liouville (2.13). Prin definiţia lui *L* avem

| *oj da , ca dj I (B.13)

Şi

$$\langle J_i^a i l^L l/2^a 2\rangle = -i[co8'(_{ai} - ot_2)8(_{71} - J_2) + + 2K \cos(a_1)8(a_1 - a_2)8^1(_{71} - _{7z})\ j. \quad \text{(B.14)}$$

Prin diagonalizarea lui *L,* obţinem (vezi Stey[3]) elementele de matrice ale rezolvantului lui L; pentru

$$\langle J_i^a i \backslash(^L <o\ /\ O, = \frac{2V.}{---}(\sin aj - \sin a_2) \quad \text{(B.15}$$

$$\frac{1}{2\text{-}} \sum_{=-c}^{+co} \frac{}{(nco -}$$

Funcţia „delta" din ecuaţia (B.15) exprimă restrînge rea tranziţiilor numai la cele de pe suprafaţa de energie Inversarea Laplace a ecuaţiei (B.15) dă

$$\langle Ji«i\ l^{e_j/L}\ IJ2«2\rangle = \sim J_2 - (\sin a_x - \sin a_2)\ j\ . + \text{°°}$$

$$\text{‘ } \sum_{l=-oo}^{E} \&(^a i\ ^- {}^a 2 - + 27rZ). \quad \text{(B.16)}$$

Seria de funcţii delta din ecuaţia (B.16) descrie mişcarea variabilei unghiulare în spaţiul fazelor.

Pentru a studia distribuţia valorilor lui *J* peste un ansamblu statistic, introducem descompunerea *P, Q* a ecuaţiilor (8.29) şi (B.l) şi definim *P* prin elementele sale de matrice.

$$\langle 71^a ll^p U2^a 2\rangle \quad \frac{8(/i - /_8)}{2\text{TT}} \quad \text{(B.17}$$

^*Jio-i* |P|p(/)> cuprinde astfel variabilele legate de densitatea—în—acţiune. Pentru acest caz s-a dat o evaluare explicită a operatorului de ciocnire *PLP* = 0, Y = Y' şi

$$\text{ţ } dke^{-J^{z}}, \quad \text{(B.18)}$$

$$\Psi_{\lambda}(z) = z - \left[\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \right. \qquad (z - \mu\omega)$$

$$\left\{ \frac{1}{i} (1 \right.$$

în care
unde p = 2K/ii> iar este funcţia Bessel de primul
tip. Studiind comportarea pentru valori *z* mici ale valorilor proprii ale operatorului de ciocnire, obţinem

$$= z \qquad \int_{0}^{2\pi} d/\ ^{o}\sin^{jJI} \backslash$$

$$\mathbf{w} \sim [1 - \qquad \text{(B.19)}$$

cînd *z* i0-|- şi w / 0 cu condiţia ca *$k* să nu fie egal cu valoarea zero a lui %(x). Transformata Fourier *g(k)* a mediei peşte un timp infinit al unei stări </a !P jp(/)>, a cărei valoare iniţială are ca transformată Fourier *f(k),* este, conform cu ecuaţiile (8.32) (B.18) şi (B.19), dată de

$$gW=)JW(i)_{(} \qquad \text{(B.21)}$$

care este ecuaţia (B.10) pentru acest caz. Condiţiile asociate cu rezultatele ecuaţiei (B.10) sînt satisfăcute aici; se poate demonstra aceasta prin calculul explicit al re- zolvantului *QLQ.* într-adevăr, ecuaţia (B.21) arată imediat că există o corespondenţă bijectivă între *g(k)* şi /(£), dacă şi numai dacă 'Jo(^) 0 0, care este satisfăcută, dacă şi numai dacă 'F(iO-j-) = 0. Soluţia ecuaţiei (B.7) poate

fi obţinută prin transformarea L,aplace inversă, o dată ce s-au calculat 'F(z), [z — T(z)]$^{-1}$ şi rezolvantul lui *QLQ.* Ea se poate scrie sub forma

$$<J_I^* I|P|P\,\mathrm{W}> = \int_{\mathbf{0}}^{2T:} \hat{}^{\mathbf{2}\,x} \quad \mathrm{X} \quad {}^{-}\text{“”}\,[\sin a_2 — \sin(a_2 — w/j],\ a_2 — wzj, \tag{B.22}$$

în care (JiOCi l-P |p(0)> = $h(J_v$ 04), iar *h* este periodic, cu perioada 2îţ îu a_x. Astfel, observăm că atunci cînd <0 7^ 0 şi T(iO-|-) = 0, soluţia de mai sus este periodică în timp, cu perioada *Ţ,* în care *T* = 27r/<o este timpul de recurenţă Poincare. Pe de altă parte la limita <0 -> 0, timpul de recurenţă Poincare tinde spre infinit şi ecuaţia (B.19) arată că

$$\lim_{\mathbf{w\text{-}o}} {}^{v}\mathrm{Y}^*(z)\ \text{-------}\sim\frac{{}^{j\,|2rA}\,,{}^{|2}9\text{-----};\ \mathrm{im}(z) > 0}{\mathbf{(|2K^*1\circledR — c^*)^{1''^2}}\ \textit{-iz}} \tag{B.23}$$

şi astfel:

$$\lim_{\mathbf{co—»0}} \lim \mathrm{Y}^*(z) = 2i|EA|. \tag{B.24}$$

Mai mult, cînd w -> 0 ecuaţia (B.21) devine, simplu

$$£(£)=0. \tag{B.25}$$

Astfel, corespondenţa bijectivă dintre *f(k)* şi *g(k),* menţionată mai sus, nu mai este satisfăcută: pentru toate stările iniţiale convenabile media la timp infinit este aceeaşi — zero. Acest fapt este desigur în concordanţă completă cu valoarea diferită de zero a operatorului de ciocnire asimptotic din ecuaţia (B.24). Mai mult, la limita OJ —► 0 ecuaţia (B.22) tinde spre

$$<Ji^*i|P|\ \mathrm{P}(0> = \text{" j}\ da_2^{ft}(\mathrm{Jr} — 2/\mathrm{P}\cos(a_2), <x_2). \tag{B.26}$$

Limitele superioare ale vitezei de relaxare, relaxare care acum este posibilă, au fost obţinute prin aplicarea inegalităţii lui Holder. Pentru toate valorile *q}* 2 şi w = 0,

$$\mathrm{KJ1«11}\,P\mathrm{IPWI} < \frac{\mathrm{H\text{-}oo}}{\mathbf{|2I\ /|^{\cdot/v}\ (\ J}\ \ \mathbf{0<a<2n}\ —\ 00}\ 11/ţ\ (\ (\ <\mathrm{V}[\ \mathrm{Sup}\ |h(j, \text{-}^*)\ \mathrm{I}\ , \tag{B.27}$$

în care C este o constantă. Acest rezultat ne sugerează să ne amintim că un rezultat important privind curgerea unei regiuni a fluidului fazelor este, în acest model, următorul : fiecare regiune trebuie să revină la forma iniţială după o perioadă 27t/w. Cînd co = 0, fiecare regiune, indiferent cît de mică, de arie diferită de zero, devine *infinit de extinsă,* paralel cu axa *J,* cînd / -» oo. Astfel, vedem că atunci cînd 'F(iO-)-) 0, ideea de traiectorie deterministă
în spaţiul fazelor poate fi operaţional utilă la limita timpului lung, *numai* cînd starea iniţială a sistemului este cunoscută *exact.* în legătură cu aceasta, descrierea prin ecuaţia cinetică devine de aceea foarte interesantă. Analogia cu sisteţnele cu amestecare trebuie de asemenea accentuată. S-a făcut o comparaţie a soluţiei ecuaţiei cinetice (B.8) cu dezintegrarea de lungă durată a membrului drept al ecuaţiei (B.26). Considerînd

$$= {}^{8(71} \sim^{7a)} \qquad \text{(B.28)}$$

şi limitîndu-ne la cea mai simplă aproximaţie £1=1 pentru £2, din ecuaţia (B.8) obţinem ecuaţia (8.34), care, prin utilizarea valorii dată în ecuaţia (B.24) dă[3]

Din ecuaţia (B.26) următorul rezultat obţinem

(B.30

Observăm că ecuaţiile (B.29) .şi (B.30) sînt în bună concordanţă pentru *t* -> oo şi că distribuţia iniţială, deşi cu număr infinit- de maxime ca funcţie de *J,* conduce la o distribuţie uniformă a acţiunii cînd *t oo.* Aceasta nu se întîmplă cînd distribuţia iniţială a are un număr infinit de maxime în jurul unei anumite valori: cu alte cuvinte, atunci cînd se consideră o traiectorie.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Prigogine, *Non-equilibrium Statisti.cal Mechanics,* New York, Inter- science, 1962, I. Prigogine, C. George, F. Henin şi L. Rosenfeld, „Chem. Scripta", 4, (1973), 5.

2. I. Prigogine şi P. Resibois, „Physica", 27, (1961), 629; I. Prigogine şi A. Grecos, *Problems in the Foundations of Physics,* Varenna, Italy Internaţional School of Physics „Enrico Fermi", .1977.

3. G.C. Stey, ,,*Physics Lefter s*", 69 A, (1978), 151.

4. I. Prigogine, A. Grecos şi C. George, „Proceedings of the Naţional Academy of Sciences", 73, (1976), 1802.

ANEXA C. **ENTROPIA, MĂSURAREA ŞI PRINCIPIUL SUPRAPUNERII ÎN MECANICA CUANTICĂ**

Stări pure şi amestecuri

Aşa cum am menţionat în capitolul 3, în mecanica cuantică se face o distincţie fundamentală între stări pure (funcţii de undă) şi amestecuri reprezentate de matrice de densitate. Stările pure ocupă o poziţie privilegiată în mecanica cuantică, oarecum asemănătoare cu orbitele din mecanica clasică. Aşa cum indică ecuaţia lui Schrodinger (vezi ecuaţiile (3.17) şi (3.18)), stările pure sînt transformate în alte stări pure în timpul evoluţiei temporale. Mai mult, observabilele sînt definite ca operatori hermi- tici, care transformă vectori din spaţiul Hilbert în ei înşişi. Aceşti operatori păstrează de asemenea stările pure. Legile de bază ale mecanicii cuantice pot fi astfel totdeauna formulate fără a invoca descrierea cu ajutorul, matricei de densitate, a stărilor corespunzătoare amestecurilor. Utilizarea acelei descrieri este considerată a fi numai o problemă de convenienţă practică sau aproximaţie. Situaţia este similară cri cea considerată în dinamica clasică, în care elementul de bază care qorespunde stării pure este orbita sau traiectoria unui sistem dinamic (vezi, în particular, capitolele 2 şi 7).

în capitolul 3 s-a dat răspuns la întrebarea : este mecanica cuantică completă ? Am văzut că unul dintre_ motivele pentru care se pune această întrebare, în ciuda succesului remarcabil al mecanicii cuantice din ultimii cincizeci de ani, este

dificultatea resimţită în încorporarea procesului de măsurare (vezi paragraful „Problema măsurătorii”, din capitolul 3). Am văzut că procesul de măsurare transformă o stare pură într-un amestec şi de aceea nu

poate fi descris prin ecuaţia lui Schrodinger, care trans- formă o stare pură în altă stare pură.

în ciuda unor discuţii numeroase (vezi frumoasa relatare a lui d’Espagnat[1]), această problemă este departe de a fi fost rezolvată. Conform cu d’Espagnat (p. 161) „Problema (măsurătorii) este considerată inexistentă sau banală de un impresionant grup de fizicieni teoreticieni, însă pentru un număr mai mic, dar în creştere continuă, de colegi ai lor ea prezintă dificultăţi aproape insurmontabile”.

Nu vreau să adopt în această controversă o poziţie prea dură, deoarece; pentru scopul prezent, procesul de măsurare este pur şi simplu o ilustrare a problemei ireversibilităţii în mecanica cuantică.

Indiferent de poziţia adoptată, distincţia fundamentală dintre stări pure şi amestecuri şi poziţii privilegiată a stărilor pure în teorie trebuie abandonate. Astfel, problema este găsirea unei justificări fundamentale pentru această pierdere de distincţie. Este remarcabil că introducerea operatorului entropiei *M* (vezi paragraful asupra ireversibilităţii şi formalismul mecanicii clasice şi cuantice în capitolul *8)* ca un obiect fundamental al teoriei atrage după sine tocmai această pierdere de distincţie între stări pure şi amestecuri.

Obiectul acestei anexe este de a schiţa o demonstraţie a acestei afirmaţii. Pentru detalii mai numeroase, cititorul este trimis la articolul ce se va publica în curînd de Misra, Courbage şi subsemnatul[2], pe care se bazează această anexă.

Operatorul entropie şi generatorul mişcării

De ce trebuie să depăşim formularea standard a mecanicii cuantice în care operatorul hamiltonian este generatorul mişcării, conform cu ecuaţia lui

Schrodinger (3.17) ? Să presupunem că avem (vezi ecuaţia (7.27), în care pentru comoditate semnul lui *I)* a fost schimbat)

(C.l)

Putem atunci privi pe *1)* ca operatorul producţiei de entropie microscopică. Pare natural să presupunem că măsurătorile lui *M* şi *D* sînt mutual compatibile. După cum se ştie, aceasta implică

$$[M, \mathrm{Dj} = 0. \qquad \text{(C.2)}$$

Ecuaţia (C.2) poate fi considerată o ,,condiţie suficientă" pentru tot ce urmează. Această condiţie poate fi slăbită, dar nu este necesar să ne ocupăm aici de detalii.

Motivul fundamental pejitru care (C.l) şi (C.2) nu pot fi satisfăcute de un operator *M* este că operatorul hamil- tonian *H* joacă un rol dublu în mecanica cuantică (vezi paragraful asupra particulelor şi disipării, în capitolul 8). în afară de generarea evoluţiei în timp, *H* reprezintă energia sistemului. Deci el trebuie să fie mărginit inferior,

$$H>0. \qquad \text{(C.3)}$$

Pentru a vedea incompatibilitatea dintre pozitivitatea hamiltonianului *H* şi condiţiile (C.l) şi (C.2), să considerăm identitatea

$$- \langle c\sim^{iW}Y,\ He\text{-}'^{\prime\prime}T\rangle = -i\langle e\text{-}^{\wedge}T,\ [H,\ M]e\text{-}^{iV'}Y\rangle = dl$$
$$= -\langle T,\ DT\rangle. \qquad \text{(C.4)}$$

Ultima egalitate rezultă din faptul că *M* şi *D* comută, astfel încît $c^{iMl}\ De\sim^{iMt} = D.$ Integrarea ambilor membri - ai ecuaţiei (C.4) de la 0* la *t* dă

$$\langle_{c}\text{-}\mathbf{i.m}_{T} \qquad {}_{H}\hat{}y_{=}$$

sau

$$\langle T,\ HT\rangle = /\langle Y,\ DT\rangle + \langle e\text{-}^{iA}{}''\ T,\ He\sim''''Y\rangle, \qquad \text{(C.5)}$$

deoarece

$$H > 0,\ \langle Y,\quad > f\langle Y,\ DT\rangle,$$

pentru toate valorile lui *t,* ceea ce este însă imposibil, cu excepţia cazurilor banale în care *D* '= 0.

Există o legătură interesantă între inexistenţa operatorului entropiei 3/ şi imposibilitatea

(observată de Pauli[3]) de a defini un operator ql timpului *T* în formularea obişnuită a mecanicii cuantice. Un astfel de operator al timpului ar fi conjugat canonic cu generatorul *H* al grupului de evoluţie în timp (vezi, de asemenea, paragraful intitulat „Este mecanica cuantică completă?", din Capitolul 3 şi cel intitulat „Construcţia operatorului entropie şi teoria transformării", din capitolul 8), adică

$$\mathrm{i}\,[H, T] = I. \qquad \text{(C.6)}$$

Dacă însă există un operator autoadjunct T care satisface ecuaţia (C.6), se poate obţine un operator al entropiei *M,* care satisface ecuaţiile (C.l) şi (C.2) considerînd simplu pe *M* ca funcţie monotonă de *T*

Imposibilitatea de a defini operatorul entropiei *M'* inexistenţă unui operator al timpului în mecanica cuantică şi problema interpretării şi justificării relaţiei de incertitudine energie-timp sînt astfel legate între ele. Originea lor comună este faptul că în formularea uzuală a mecanicii cuantice generatorul *H* al grupului translaţiei timpului este identic cu operatorul energiei sistemului. Pentru a fi ^apabili să definim operatorul entropie *M,* este necesar să -înlăturăm această degenerare. Cea mai simplă modalitate de a înlătura degenerarea este să recurgem la aşa- numita formulare Liouville a dinamicii (cuantice) (vezi secţiunea intitulată „Reprezentările Schrodinger şi Heisen- berg", din capitolul 3). Obiectul fundamental al acestei formulări este grupul care descrie evoluţia în timp a operatorilor de densitate. Aşa cum s-a observat în capitolul **3,** generatorul grupului de translaţie a timpului este acum operatorul Liouville L, definit prin ecuaţia (vezi ecuaţiile **(3.35) şi (3.36))**

$$\mathrm{Lp} = [H, \mathrm{p}], \qquad \text{(C.7)}$$

De aceea, să investigăm existenţa lui *'M* în 'conjuncţie cu evoluţia în timp, generată de operatorul Liouville.

Superoperatorul entropie

Un avantaj important al utilizării formulării Liouville a dinamicii cuantice provine din aceea că generatorul *Ii.* al grupului translaţiei temporale nu mai este constrîns fizic să fie mărginit inferior. De fapt, dacă spectrul lui *H* se extinde de la 0 la+ oo, spectrul Ini *L* este întreaga dreaptă reală. Posibilitatea de a-1 defini pe *M* ca pe un „superoperator" (vezi paragraful intitulat „Ireversibilitatea şi formalismul mecanicii clasice şi cuantice", din capitolul 8) care satisface relaţiile

$$i\,[L, M] = 0$$

Şi

$$[M, D] = 0 \qquad \text{(C.8)}$$

nu este exclusă de argumentul menţionat anterior.

Ca şi în mecanica clasică, trebuie impuse condiţii suplimentare (vezi paragraful asupra sistemelor ergodice din capitolul 2) ; *M* nu poate exista în ambele cazuri care urmează:

1) *H* are un spectru pur discret;
2) *H* are un spectru continuu, dar mărginit.

In terminologie fizică, aceasta înseamnă că superopera- torul entropiei nu" poate exista pentru un sistem finit, extins, constînd numai dintr-un număr finit de particule. Aceasta dovedeşte în mod clar că problema este cu mult mai complicată decît cea pentru mecanica clasică, deoarece în anexa A, *M* a fost construit pentru un sistem clasic finit, care implica numai un singur grad de libertate.

O proprietate de importanţă fundamentală a super- operatorului entropiei *M* este că el este în mod necesar *ncfactorizabil.* Aceasta înseamnă că Mp *nu* este de forma

$$\mathrm{Mp} = \mathrm{A_{1P}X_2}, \qquad \text{(C.9)}$$

în care $A_{\pm}$ şi sînt în mod obişnuit operatori autoadjuncţi. O primă remarcă: dacă M ar fi factorizabil, ar putea fi scris în for-ma mai simplă

$$Mp = ApA, \qquad \text{(C.10)}$$

utilizînd proprietăţi generale, ca de exemplu conservarea heriniticităţii (vezi nota 2). Un astfel de operator factorizabil ar conserva'Stările pure. De fapt ar transforma simplu pe (Y} în *A* |T> (vezi ecuaţia .(3.30)).

Nefactorizabilitatea lui M este de aceea o

proprietate foarte importantă. I)e fapt, dacă Mp este dat de ecuaţia (C.10), nu este dificil de verificat că relaţiile de comutare (C.8) pentru M conduc la următoarele relaţii pentru A :

$$i[H, A] = D_t > 0,$$
$$i[D_1, A] = cA^2, \qquad \text{(C.ll)}$$

în care c este un număr real. Cele trei cazuri ce apar (corespunzătoare lui $c = 0$, $c > 0$ şi $c < 0$) pot fi eliminate separat, după cum urmează:

1. $c = 0$. Argumentul precedent arată acum că *[H,* A] = Dj = (). Aceasta, împreună cu ecuaţia (C.10), conduce atunci la relaţia

$$i[£, .1/>./)=(), \qquad \text{(C.12)}$$

care înseamnă că M este un invariant al mişcării.

2. $c > 0$. în acest caz,

$$\& 0,$$
$$i\ [I>;\ A\ ] = cA^2. \qquad \text{(C.13)}$$

Acest' caz poate fi studiat cu-ajutorul analogiei formale cu paragraful al doilea al anexei de faţă, operatorul pozitiv joacă rolul lui *H, A* joacă rolul lui M şi cA^2 rolul
lui *D.* De aceea putem conclude direct că $A^2 — 0$ şi deci că M este dat de ecuaţia **-(C. 10).** ■

Consideraţiile precedente ne conduc astfel la următoarele concluzii. Pentru sisteme cuantice infinite există posibilitatea de a lărgi algebra -observabilelor, astfel incit să includă un operator M care să reprezinte entropia de neechilibru. Operatorul M poate fi definit însă numai ca un superoperator nefactorizabil. Includerea unui operator al entropiei (în mod necesar nefactorizabil) printre observabile .cere astfel ca stările pure să-şi piardă poziţia privilegiată în teorie şi ca stările pure şi amestecate să fie tratate pe bază egală. Din punct de vedere lizicr aceasta înseamnă că pentru sisteme) avînd entropia ca observabilă, distincţia dintre stări pure şi stări amestecate trebuie să înceteze să aibă Sens'operaţional şi să existe limitări ale posibilităţii de a pealiza suprapunerea coerentă a stărilor cuantice (vezi 'paragraful intitulat „Problema măsurătorii", din capitolul 3). *

Evident, această concluzie la care am ajuns, ca o consecinţă *logică* a teoriei noastre pentru operatorul

entropiei, trebuie elucidată în continuare printr-6 analiză a raţiunii fizice a pierderii distincţiei ■ dintre stări pure şi stări amestecate.

Situaţia sistemelor clasice a fost discutată în mod repetat (vezi capitolele 3, 7, 8 şi 9). Am văzut că există în prezent două mecanisme care conduc la instabilitatea mişcărrir care, la rîndul lor interzic „observarea" unor traiectorii bine definite. Este de aşteptat că raţiunea fizică pentru pierderea distincţiei dintre- stări pure şi stări amestecate ale sistemelor cuantice ctr un operator al en - tropiei este un analog cuantic convenabil al instabilităţii discutate mai sus.

Din nou, ca şi în mecanica clasică, poate exista mai mult decît tin mecanism implicat. Acesta poate fi existenţa unor analogi ai sistemelor clasice cu proprietăţi la amestecare puternice sau existenţa catastrofei Poincare pentru sisteme cuantice (vezi paragraful asupra operatorului entropie şi catastrofa Poincare, din capitolul 8). Un exemplu simplu pentru sisteme clasice în care operatorul asimptotic al ciocnirii 'F(z) pentru z -»0 nu se anulează a fost discutat în anexa B. Situaţii similare există în cazul cuantic şi joacă un rol esenţial în deducerea ecuaţiilor cinetice» (vezi ecuaţia (8.34)). O formulare matematică riguroasă a mecanismului instabilităţii cuantice va face obiectul lucrărilor viitoare. Este totuşi satisfăcător că principiul al doilea al termodinamicii, interpretat ca principiu dinamic cu ajutorul existenţei unui operator *M,* ne cere să renunţăm la. distincţia între stări pure şi stări amestecate tocmai în situaţia în care ne aşteptăm ca această distincţie să fie fizic neobservabilă.

BIBLIOGRAFIE

1. B. d'Espagnat, *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics,* ed. a 2-a, Menlo Park, California, Benjamin,. 1976.

2. B. Misra, I. Prigogine şi M. Courbage, „Proceedings of the Naţional Academy of Sciences", (sub tipar).

3. Vezi M. Jammer, *The Philosophy of Quantum Mechanics.* New York,

Wiley-Interscience, 1974, p. 141.

ANEXA D. **COERENŢA ŞI CARACTERUL ALEATORIU ÎN TEORIA CUANTICĂ**

Operatori şi superoperatori

în capitolul 9 accentul s-a pus pe rolul important al instabilităţii în fundamentarea fizicii statistice. în anexa A s-a demonstrat posibilitatea de a obţine procese sto- chastice (Markov) pornind de la dinamica deterministă, printr-o „schimbare de reprezentare" neunitară care nu atrage după sine nici o pierdere de informaţie. Este posibil să definim această schimbare de reprezentare cu condiţia ca dinamica sistemului să aibă un grad de stabilitate convenabil de înalt. Aceasta dovedeşte că o teorie pro- babilistă poate totuşi fi „completă" şi „obiectivă".

Punctul de vedere adoptat în anexa A este următorul: atunci cînd un sistem dinamic (clasic) este suficient de instabil nu mai putem vorbi de traiectorii şi sîntem obligaţi să adoptăm o abordare fundamental diferită, aceea a evoluţiei funcţiilor de distribuţie (sau a pachetelor de traiectorii) în spaţiul fazelor. Tranziţia de la funcţiile de distribuţie la un singur punct din spaţiul fazelor nu poate - fi efectuată în astfel de condiţii (vezi paragraful despre timp şi schimbare din capitolul 9).

în teoria cuantică coordonatele şi impulsurile îşi păstrează sensul, iar măsurătorile pot delimita într-un spaţiu al fazelor adecvat o regiune în care sistemul este localizat.

Se poate pune atunci întrebarea : există alte circumstanţe similare cu cele legate de formularea teoriei cuantice, în care tranziţia de la funcţiile de distribuţie în spaţiul fazelor la traiectorii individuale este de asemenea imposibilă ?

în mod obişnuit se adoptă o altă atitudine : tranziţia la o singură traiectorie se efectuează înainte de a se pune problema relaţiei dintre mecanica clasică şi cea cuantică. Conceptele de traiectorie clasică şi de funcţie de undă cuantică sînt

însă atît de diferite, încît este dificil să le comparăm într-un mod semnificativ.

Tipul de problemă cu care ne întîlnim aici este cu totul diferit de cel întîlnit în teoria clasică. Acolo ne ocupăm cu sisteme instabile „dezordonate” — de fapt, atît de dezordonate încît devine posibil să definim funcţiile Liapunov în strînsă legătură cu entropia. Spre deosebire de acest caz, tranziţia de la mecanica clasică la cea cuantică nu afectează reversibilitatea fundamentală a dinamicii clasice (vezi capitolul 3). Mai mult, aşa cum am menţionat în capitolul 3, în paragraful asupra dezintegrării particulelor instabile, toate sistemele finite ale mecanicii cuantice au un spectru de energie discret şi deci o mişcare pur periodică. în acest sens teoria cuantică conduce la o comportare mai „coerentă” a mişcării decît teoria clasică. Acesta poate fi considerat un argument fizic puter

nic împotriva oricărei încercări de a înţelege teoria cuantică cu ajutorul variabilelor „ascunse" sau al modelelor stochastice tradiţionale. Dimpotrivă, această coerenţă superioară pare să indice că teoria cuantică ar trebui să corespundă unei teorii clasice „supradfterminate". Ca alternativă, se pare că efectele cuantice conduc la corelaţii între traiectoriile clasice, vecine, din spaţiul fazelor. Vechea imagine Bohr — Sommerfeld a unor celule ale fazelor de arie *h* exprimă într-un mod Intuitiv acelaşi lucru.

Pentru a exprima această idee într-un mod nou, precis[1], trebuie reintrodusă o distincţie fundamentală între operatori şi superoperatori[2]. Distincţia a fost deja discutată în capitolul 8 în paragraful intitulat „Ireversibilitate şi formalismul mecanicii clasice şi cuantice". S-a menţionat de asemenea (ecuaţia (3.35) şi anexa C) că operatorul Liouville este un superoperator factorizabil. Prin definiţie, un superoperator factorizabil F poate fi scris ca $A_x \times A_2$ *(vezi* ecuaţia (C.9)), cu semnificaţia

$$\blacksquare \mathbf{f}\,\mathbf{P} - (A_1 \times A_2)p - A_1 p A_2. \qquad \text{(D.l)}$$

Utilizînd această notaţie avem pentru superoperatorul Liouville

$$\frac{\cdot}{\hbar}(H \times I - I \times H) \qquad \text{(D.2}$$

Factorizabilitatea superoperatorilor cuantici este o proprietate fundamentală, fără analog clasic. De exemplu operatorul clasic Liouville L_{cl} este de asemenea un *superoperator,* deoarece el acţionează asupra funcţiei de distribuţie (care este o funcţie de cele *două* mulţimi de variabile p şi q şi de aceea analoagă cu o matrice continuă). $L_c i$ însă este exprimat cu ajutorul unei paranteze Pois- son (vezi ecuaţia (2.13)) şi nu este factorizabil.

Stabilirea unei corespondenţe simple între superopera- torii clasici şi cuantici va oferi o sursă de informaţii despre structura mecanicii cuantice.

Regulile clasice de comutare

în sistemele clasice cu un singur grad de libertate se pot introduce patru superoperatori de bază (între care doi sînt superoperatori de

multiplicare),

$$Q,\ P,\ \mathrm{i}\frac{\partial}{\partial P},\ -\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial Q} \qquad \text{(D.3}$$

Pentru a sublinia faptul că noi îi considerăm superopera- tori care acţionează asupra funcţiilor de distribuţie, vom utiliza litere majuscule. Prin multiplicare cu i se obţin superoperatori hermitici.

Evident aceste patru mărimi satisfac două reguli independente de necomutare: una pentru *P* şi i(d/d.P), alta pentru *Q* şi *—1(3/dQ)* (vezi paragraful asupra operatorilor şi complementarităţii din capitolul 3). Spre dedsebire de aceasta, teoria traiectoriei clasice este construită în întregime cu ajutorul funcţiilor *Q* şi *P* şi nu admite nici o relaţie de necomutare.

Teoria cuantică ocupă de aceea o poziţie intermediară, deoarece conduce la o *singură* relaţie de necomutare între operatorii mecanicii cuantice q_{up}, $p_{,,p}$. în acest sens mecanica cuantică este „mai deterministă" decît teoria clasică a ansamblurilor şi mai puţin deterministă decît teoria clasică a traiectoriei.

Ce se înţelege prin reguli de necomutare clasice ? Această problemă este studiată în detaliu într-un articol recent de CI. George şi subsemnatul[1]. Aşa cum se poate aştepta din analogia cu mecanica cuantică se obţine următoarea corespondenţă:

Superoperatori $_t$		***Distribuţia proprie***
e	***Q***	**Valoare bine definită a lui**
p	***P***	**Valoare bine definită a lui**
8	***Q***	**Distribuţie uniformă a lui**
8	***P***	**Distribuţie uniformă a lui**
i---- ***8P***		

Regulile clasice de necomutare au de aceea o semnificaţie simplă: de exemplu, o funcţie de distribuţie nu poate simultan corespunde unei valori bine definite a lui *Q* şi fi independentă de *Q.* Relaţiile clasice de incertitudine exprimă de aceea o

inconsistenţă „logică”. Nimic însă nu ne poate împiedica să avem, ca în exemplul de mai sus o funcţie de distribuţie care să corespundă ambelor valori bine definite ale lui Q şi P şi astfel, unei traiectorii clasice.

Regulile cuantice de comutare

Să introducem acum mecanismele cuantice pentru patru superoperatori factorizabili exprimaţi cu ajutorul operatorilor q_{op}, $\hat{}_{op}$ care satisfac relaţia de incertitudine a lui Heisenberg,

$$[\text{AP}\text{«}\ ?_{\text{OP}}] = \frac{-\ \bullet}{\mathbf{1}} \qquad \text{(D-4)}$$

Aceşti patru superoperatori sînt

$$\sim (?\mathbf{op} \times I \qquad I \times ?\mathbf{op}),\ \sim (Pop \times I \qquad I \times \text{AP}),$$

$$\mathbf{ji} \qquad (?\mathbf{op} \times I \qquad I \times ?_{\mathbf{o}}\mathbf{p}),\ (\mathbf{Ap} \times I \qquad I \times \mathbf{Ap})^{\text{-}}\ (4\hat{}\text{-}5) \qquad \mathbf{i.}$$

Există un izomorfism remarcabil între superoperatorii clasici (D.3) şi cei cuantici (D.5). Regulile de comutare sînt identice şi se poate scrie corespondenţa

$$Q\ *+ \sim (?\text{OP} \times I \quad 4\text{-}\ I\ X \qquad q_{op}),$$

$$\mathbf{j} \quad \sim \qquad\qquad \times \quad I\text{-}I \quad \times \ ?_{\text{op}}),$$

$$^{P}\hat{}\sim (P^{\circ}P \times \quad I + 7 \quad \times \text{AP}),$$

$$xl\text{-}lxp_{op}). \qquad \text{(D.6)}$$

Această corespondenţă ne permite să atribuim semnificaţie fizică „similară” acestor mulţimi de mărimi. Dar aceasta înseamnă că utilizînd combinaţii liniare şi definiţia (D.l) avem corespondenţa

$$<^{\text{D'7)}}$$

Acest rezultat pare deosebit de interesant. Operatorii din spaţiul Hilbert p_{op} şi q_{op} nu pot fi

exprimaţi cu ajutorul mărimilor *P* şi Q, definite pe o traiectorie. Ei implică de asemenea superoperatorii care acţionează asupra funcţiilor de distribuţie. Acum putem vedea clar de ce starea pură a mecanicii clasice nu mai poate fi realizată în spaţiul Hilbert: cuplarea superoperatorilor clasici prin constanta universală *h* împiedică realizarea de ansambluri proprii corespunzătoare unor valori bine definite ale lui *Q* şi *P*.

Dacă ar trebui să încercă n să trecem de la o funcţie de distribuţie continuă la un singur punct (o funcţie 8), derivatele din expresia (D.7) ar tinde spre infinit şi s-ar obţine stări de energie infinită. Aceasta exprimă tocmai ideea corelaţiilor* impuse de *h* în spaţiul fazelor.

Se vede că punctul de vedere al ansamblurilor, care a fost adesea susţinut în trecut[3], clarifică poziţia mecanicii cuantice faţă de teoria clasică. Nu apariţia operatorilor necomutativi este caracteristica teoriei cuantice. Această trăsătură poate totdeauna fi incorporată în teoria clasică a ansamblurilor. Noua şi unica trăsătură este reducerea celor patru superoperatori fundamentali (expresia (D.5)) cu ajutorul celor *(foită* combinaţii date în expresia (D.7). Reducerea se poate realiza numai -cu condiţia existenţei unei constante universale avînd dimensiune fizică de acţiune (impuls x coordonată). Ca rezultat, conceptele de implus şi de coordonată în spaţiul Hilbert nu mai sînt independente, iar teoria cuantică pare o teorie clasică supradeterminată, în care mişcarea punctelor vecine nu poate fi prescrisă independent. Deşi nu va exista niciodată o teorie „clasică" a mecanicii cuantice, o analogie apropiată de situaţia fizică ar fi mişcarea clasică a unei corzi în care mişcarea punctelor vecine nu mai poate fi prescrisă independent; dacă ar putea fi prescrisă, aceasta ar conduce la distorsiuni violente ale corzii şi la stări de energie arbitrar de mare. >

Concluzii

Aşa cum am menţionat mai sus în această anexă, putem de asemenea introduce operatori necomutativi şi un principiu de complementaritate

clasică în cadrul teoriei ansamblurilor.

Acest principiu are însă o semnificaţie banală: nu putem face afirmaţii contradictorii despre funcţia de distribuţie p. Noua trăsătură a mecanicii cuantice este că tipul de ansambluri ce pot fi construite este limitat de *h.* în plus, nu mai putem accepta limitarea la traiectorii unice şi de aceea principiul complementarităţii-capătă un statut fundamental în mecanica cuantică.

Trebuie subliniat că nu ani apelat în această abordare **a** teoriei cuantice la perturbaţii datorate observatorului sau la alte elemente subiective.

Ca şi în mecanica statistică, tranziţia de la ansambluri la traiectorii este împiedicată de o modificare în struc**tura** spaţiului fazelor. în mecanica statistică, instabilitatea mişcării joacă rolul decisiv (vezi capitolul 9 şi anexele A.şi C). Aici structura operatorilor dinamici care descriu ansambluri cuantice conduce la o teorie care este atît completă cît şi probabilistică.

în concluzie, problemele dificile care alcătuiau miezul celebrei dezbateri Einstein —Bohr asupra bazelor teoriei cuantice (vezi *The Philosophy of Quantum MechanicsP),* încep să ia forme noi : se pot într-adevăr lua în consideraţie teorii probabilistice care sînt complete şi obiective. Departe de a fi o expresie a ignoranţei, elementul probabilistic poate fi o expresie a noilor trăsături fundamentale din structura teoriei dinamice.

BIDLIOGIIAFIE

ţ. Această discuţie urmează unui recent articol de C. George şi I. Pri- gogine, „Phvsica", 99 A. (1979). 369.

2. I. Prigogine, CI. George, F. Henin şi I. Rosenfeld, „Chemica Scripta",
***4* (1973), 51.**

3. Pentru referiri la lucrarea lui Wigner, Moyal, Bopp şi alţii vezi M.
Jammer, *The Philosophy of Quantum Mechanics,* New Vork • Wiley, 1974, care include şi o bibliografie bogată.

BIBLIOGRAFIE

Allen. P.M., „Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.", 73(3), 665, (1976).

Allen, P.M., Deneubourg, J.L. Sanglier, M., Boon, F. şi de Palma, A., *Dynamic urban models.* Reports to the Departement of Transporta- tion, contractele TSC—1185 şi TSC —1460, 1977.

Allen, P.M., şi Sanglier, M., „J. Soc. Biol. Struct.". 1, 265—280, (1978).

Amold, L., *Stochastic differential equations,* Wilev—Interscience, New York, 1973.

Arnold, L., Horsthemke, W. şi Lefever, R„ „Z. Phvsik" 11 29. 367 (1978). Balboyantz, A. şi Hiernaux, J., ,,Bull. Math. Biol.", 37. 637 (1975). Balescu, R., *Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics,* Wiley — Interscience, New York, 1975.

Balescu, R. şi Brenig, Iz., *Relativistic covariance of non-equilibrium statistical mechanics,* „Physica", 54, 504—521 (1971).

Barucha —Reid, A.T., *Elements of the theory of Markov processes and their applications,* McGraw—Hill, New York, 1960.

Bellemans, A. şi Orban, J., „Phys. Letters", 24 A, 620 (1967).

Bergson, H., L'evolution creatrice, în *Oeuvres,* Editions, du Centen'aire, PUF, Paris, 1963.

Bergson, H., Duree et simultaneite, iu *Melanges,* PUF, Paris, 1972.

Bohr, N.. „Atti Congr. Intern. Fis. Como"., 2, 1927 (1928). De asemenea, ,,Nature Suppl." 121. 78 (1928).

Bohr, N. „Dialectica", 2, 312 (1948).

Boltzmann, D. ,,Wien. Ber.", 66, 275 (1872).

Boltzmann, L„ *Populare Schriften,* Leipzig, 1905. Traducerea în limba englez.ă publicată în 1974 de Ed. Reidel, Dordrecht/Boston.

Bray, W., „J. Am. Chem. Soc.", 43, 1262 (1921).

Briggs, T. şi Rauscher, W., ,,J. Chem. Educ.", 50, 496 (1973).

Caillois, R., Avânt propos â la dissyraetrie. In *Coherences aventureuses,* Gallimard, Paris, 1976.

Chandrâsekhar, S„ „Rev. Mod. Phys.", 15, 1 (1943).

Chandrasekhar, S., *Hydrodynamic and hydromagnetic stability,* Clarendon, Oxford. 1961.

Chapman, S. şi Cowling, T G , *Kinetic theory of non-uniform gases,* Ed. a 3-a Cambrige l'niversity Press, 1970.

Clausius, R„ „Ann Phys.", 125. 353 (1865).

Currie, D.G., Jordan, T.F. şi Sudarshan, F.C.G., „Rev. Mod. Phys.'', 35, 350 (1963).

d'Alembert, J., Diniension, articol in l'Encyclopcdie, voi. N. 1954.

De Donder. Th., *L'affinite.* Revised edition de P. Van Rysselberghe, Gauthier—Villars, Paris, 1936.

d'Espagnat, B., *Conceptual foundations of quantum mechanics,* Ed. a 2-a, Benjamin, Rcading, Massachusetts 1976

Dewel, Walgraef- D. şi Borckmans, P. ,,Z. Physik.", II 28. 235 (1977). Dirac, P.A.M., *The principles of quantum mecănics.* E<1. a 4-a. Clarendon, Oxford, 1958. (Ed. întîi 1930).

«Ehrenfest, F. şi Ehrenfest, T„ Begrifflische Grundlagen der Statistischen Auffassung der Mechanik. Encyl. Math. Wiss. 4, 4, 1911 (traducere în limba engleză, *The conceptual foundations of statistical mechanics,* Corneli University Press, Ithaca, 1959).

Eigen, M. şi Schuster, P. „Naturwissenschaften". 65. 341 (1978).

Eigen, M. şi Winkler, R., *Das Spiel,* Piper, Miinchen, 1975.

Einstein, A., Zum Quantensatz von Sommerfeld und Epstein. „Verhandl. Deut. Phys. Gec.", 19, 82-92 (1917).

Einstein, A. şi Besso, M„ *Correspondence* 1903 — 1955, Hermann, Paris, 1972.

Einstein, A., şi Born, M., *Correspondence* 1916 — 1955, Senil, 1969. (vezi scrisoarea din 7 septembrie 1944).

Einstein, A., Lorcntz, H.A., Weyl, *fl.* şi Minkowski., *The principie of reletivity,* Methuen, London, Dover edition, 1923.

Erneux, T„ şi Hiernaux, J. Sub tipar.

Farquhar, I.E., *Ergodic theorv in statistical mechanics,* Interscicnce New York, 1964.

Fellir, XV., *A n Introduction io probability theory and its applications,* voi. I, Wiley, New York, 1957.

Forster, D., *Hydrodynamic Fluctuations, brokeri symmetry, and correlation functions,* Benjamin, New York, 1975.

George, CI., Henin, 1'., Mayne, F. şi Prigogine, I., New quantum rules for dissipative systems, „Hadronic *J.",* I, 520 — 573 (1978).

George, CI.,' Prigogine, I. şi Rosenfeld, L., The macroscopic level of quantum mechanics, „Kon. Danske Videns. Sels. Mat-fys. MCYideleev". .38, 12 (1973).

Gibbs, J.W., On the equilibrium of heterogeneous substances, ,,Trans. Connecticut Acad.", 3, 108 — 248: 243—524 (1875—78), (vezi „Col- lected Papers", Yale University Press, New Haven).

Gibbs, J.W., *Elementary pronciples in statistical mechanics,* Yale University Press, New Haven, 1902 (Dover reprint).

Glansdorff, P. şi Prigogine, I., *Thermodynamic theory of structure, sta- bility and fluctuations,* Wiley— Interscience, 1971 New York, 1971.

Goldbeter, A. şi Caplan, R., „Ann. Rev. Biophys. Bioeng.", 5, 449 (1976). Goldstein, H., *Clasical Mechanics,* Addison — Wesley, Reading, Massachu- setts, 1950.

Golubitsky, M. şi Schaeffer, D., An analysis of imperfect bifurcation. Proceedingd of the Conference on Bifurcation Theory and Applica- tion in Scientific Disciplines, „Ann. N.Y. Acad. Sci.", 316, 127 — 133 (1970).

Grecos, A. şi Theodosopulu, M., On the theory of dissipative processes in quantum systems, >,Acta Phys. Polon ", A 50, 749—765 (1976).

Haraway, D.J., *Crystals, fabrics, and fields,* Yale University Press, New Haven, 1976.

Heisenberg, W., ,,Z. Physik.", 33, 879 (1925).

Henori, M. şi Heilcs, C., „Astron. J.", (>!), 73 (1964).

Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. şi Bird, R.B., *The molecular theory of liquids,* Wiley, New York, 1954.

Hopf, E., „Ber. Math. Phys. Akad. Wiss." (Leipzig), 94, 1 (1942). Horsthemke, W. şi Malek —Mansour,'M., ,,Z. Physik", B 24, 307 (1976).

Jammer, M., *Conceptual development of quantum mechanics,* McGraw—Hill, New York, 1966.

Jammer, M., *The phvlosophy of quantum mechanics,* Wiley, New York, 1974.

Kaufmann, S., Shyriko, R. şi Trabert, K., ..Science", 199, 259 (1978). Kawakubo, T., Kabashima, S. şi Tsuchiya, Y„ „Progr. Theo. Phys." 64, 150 (1978).

Kolmogorov, A.N., „Dokl. Akad. Nauk., USSR", 98, 527 (1954). Kbros, E., în *Far from equilibrium,* editori A. Pacault şi C. Vidai, Sprin- ger Verlag, Berlin, 1978.

Koyre, K., *Etudes Newtoniennes,* Gallimard, Paris, 1968.

Lagrange, J.L. *Theorie des fonciions analytiques,* Imprimerie de la Rcpublique, Paris; 1796.

Landau, L. şi Lifshitz, E.M., *Quantum Mechanics,* Pergamon, Oxford, 1960.

Landau, L. şi Lifshitz, E.M., *Statisticul Physics,* Ed. a 2-a, Addison — Wesley, Reading, Massachusetts, 1968.

Leclerc, Ivor., Whitehead's metaphysics, Allen&Unwin, London, 1958. Lefever, R., Herschkowitz — Kaufman, M. şi Turner, J.W., „Phys. Let- ters", 60 A, 389 (1977). "

Lemarchand, H. şi Nicolis, G., „Physica", 82 A, 521 (1976). McNeil, K.J. şi Walls, D.P., „J. Statist. Phys.", 10, 439 (1974). .

Margalef, E., în Seminaire d'ecologie quantitative (Sesiunea a 3-a a secţiei E 4, Venice), 1976.

Maxwell, J.C., „Phil. Trans. Roy, Soc.", 157, 49 (1867).

May, R ,M., *Model ecosystem,* Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1974.

Mehra, J., editor, *The physicist's conception of nature, Reidel,* Dordrecht/ Boston, 1973.

Mehra, J., *The birth of quantum mechanics,* Conseil Europeen pour la Recherche Nucleaire, 76 — 10, 1976.

Meha, J., *The historical development of quantum theory; The discovery of quantum mechanics.* Wiley—Interscience, New York, 1979.

Minorski, N., *Nonlinear oscillations,* Van Nostran, Princeton, New Jersey, 1962.

Misra, B„ „Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.", 75, 1629 (1978).

Misra, B. şi Courbage, M., Sub tipar.

Monod, J., *Le hasard et la necessite,* Seuil, Paris, 1970-

(traducere în limba engleză, Chance and necessity, publicată în 1972 de Collins, Londra).
Morin, E., *La methode,* Seuîl, Paris, 1977.
Moscovici, S., *Essai sur l'historie humaine de la nature,* Collection Champs Phylosophique, P'lammarion, Paris, 1977.
Moser, J., *Stable-and random motions in dynamical systems,* Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1974.
Nicolis, J. şi Benrubi, M., „J. Theo. Biol.", 58, 76 (1976).
Nicolis, G. şi Malek —Mansour, M., „Progr. Theo. Phys, suppl.", 64, 249-268, (1978).
Nîcolis, G. şi Prigogine, I., „Proc. Natl. Acad. Sci. UCs.", 68, 2102 (1978). Nicolis, G. şi Prigogine, I., *Seif—Organizaţi™ in non-equilibrium systems,* Wiley, New York, 1977.
Nicolis, G. şi Prigogine, I., Non-equilibrium phase transitions. „Sci. Am." (Sub tipar).
Nicolis, G., şi Turner, J., „Ann. N.Y. Acad. Sci.", 316, 251 (1977 a). Nicolis, G. şi Turnet, J., „Physica", 83 A, 326 (1977 b).
Noyes, R.'M. şi Field, R.J., „Ann. Rev. Phys. Chem.", 25, 95 (1974)
Onsager, L., „Phys. Rev.", 37, 405 (1931aj.
Onsager. L„ „Phys. Rev.", 38. 2265 (1931b).
Pacault, A., de Kepper, P. şi Hanusse, P., „C.R. Acad. Sci. (Paris)", 280 C, 197 (1975).
Paley, R. şi Wiener, N., *Fourier transformations in the complex domain,* American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1934.
Planck, M., *Vorlesuiigen liber Thermodynamik,* Leipzig, 1930 (traducere în limba engleză, Dover).
Poincare, H„ „C.R. Acad. Sci. (Paris)", 108. 550 (1889).
Poincare, H„ Le mecanisme et l'expărience, „'Rev. Metaphys.", 1, 537, (1893 a).
Poincare, H„ *Les methodes nouvelles de la macanique celeste,* Gauthier — Villars, Paris, 1893 b (Ediţie Dover, 1957).
Poincare, H., *Science et methode,* Flammarion, Paris, 1914.
Poincare, H., Science and hypothesis, in *The foundations of science,* The Science Press, New York, 1921.
Popper, K., *Logic of scientific discovery,* Hutchinson, London, 1972. Prigogine, I., „Acad. Roy. Belg. Bull. Classe Sci.", 31, 600 (1945). Prigogine, I., *Introduction to nonequilibrium thermodynamics,* Wiley— Interscience, New York, 1962 a.
Prigogine, I., *Nonequilibrium statistical mechanics,* Wiley, New York, 1962 b.
Prigogine, I., Physique et metaphysique, în *Connaissance scientifique* et philosophie.* Publicaţia nr. 4 a bicentenarului, Royal Academy of Belgium, 1975. [1]
Prigogine, I., *The microscopic theory of irreversible processes,* Wiley, New York (în pregătire).
Prigogine, I., şi George, C., New quantization rules for dissipative svs- tems, „Intern. J. Quantum Chem.", 12 (suppl. 1), 177 — 184 (1977).
Prigogine, I., Geotge, C., Heinn, F. şi Rosenfeld, L., A unified formu- lation of dynamics and thermodynamics, „Chem.

Scripta", 4, 5—32 (1973).
Prigogine, I., şi Glansdorff, P., „Acad. Roy. Belg. Bull. Classe Sci.", 59, 672-702 (1971).
Prigogine, I. şi Grecos, A., Topics in nonequilibrium statistical mecha* nics, în Problems in the foundations of physics. Internaţional School of Physics „Enrico Fermi", Varena, 1979.
Prigogine, I., Herman, R. şi Allen, P., The evolution of coinplexity and the laws of nature, în *Cloals in a global community:* A report to the Club of Rome. voi. I, editori E. Laszlo şi J. Bierman, Per- gamon, Oxford, 1977.
Prigogine, I., Mayne, F., George, C. şi De Haan, M„ Microscopic theory of irreversible processes, „Proc. Natl. Acad. ScL. U.S., 74, 4152 —
- **4156 (1977).**

Prigogine, I., şi Stengers, I., The new alliance, părţile 1 şi 2, „Scientia" 112, 319-332; 643 - 653 (1977).
Prigogine, I., şi Stengers, I., *La nouvelle alliance,* Gallimard, Paris, 1979.
Prigogine, I. şi Stengers, I., *Science and metascience,* Doubleday New York (în pregătire).
Rice, S., Freed, K.F. şi Light, J.C., editori, *Statistical mechanics New concepts, new problems, new applications,* University Of Chicago Press, Chicago, 1972.
Rosenfeld, L., ,,Progr. Theoret. Suppl.", Commemoration issue, p. 222 (1965).
Ross, W.D., *Aristotie's physics,* Clarendon, Oxford, 1955.
Sambursky, S., *The physical world of the Greeks,* Traducere din limba ebraică de M. Dagut, Routledge and Kegan Paul, London, 1963.
SchlSgl, F„ „Z. Physik", 258, 446 (1971).
SchlOgl, F. Z. Physik", 253, 147 (1972).
Schrodinger, E., Lecţie inaugurală (Antrittsrede), 4 iulie 1929, (traducere iu limba engleză în *„Science, theory, and men,* publicată în 1957. Dover).
Serres, M., *La naissancc de la physique dans le texte de Lucrece: Fleuves et turbulences,* Minuit, Paris, 1977.
Sliarma, K. şi Noves, R., „J. Am. Chem. Soc.", 98, 4345 (1976).
Snow, C.P., *The two cultures and a second look,* Cambridge University Press, 1964.
Spencer, H., *First principles,* Kegan Paul, London, 1870.
Stauley, H.E., *Introduction to phase transition and criticai phenomena,* Oxford University Press, 1971.
Theodosopulu, M., Grecos, A. şi Prigogine, I., „Proc, Natl. Acad. Sci. U.S.", 75, 1632 (1978).
Theodosopulu, M. şi Grecos, A., „Physica", 95 A, 35 (1979).
Thom, R., *Structural stability and morphogenesis,* Benjamin, Reading Massachusetts, 1975.
Thomson, W„ Phil. Mag.", 4, 304, (1852).
Tolman, R.C., *The principles of statistical mechanics,* Oxford University Press, 1938.
Turing, A.M., „Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B.", 237, 37 (1952). Von Neumann, J., *M atehemathical Foundations of quantum mechanics,* Princeton University Press, Princeton,

New Jersey, 1955.
Welch R., „Progr. Biophys. Mol. Biol.”, 32, 103-191 (1977).
Whittaker, E.T., *A Treatise on the analytical dynamics of particles and rigid bodies.Fd.* a 4-a Cambridge Universtiy Press, 1937 (retipărire 1965).
Winfree, A.T., Rotating chemical reactions. „Scientific American”, 230, 82-95 (1974).
Winfree, A.T., *The geometry of biological time,* Spirnger Verlag, New York, 1980.

INDICE DE AUTORI

Allen, P., 121, 123
Aristotel, 17
Arnold, L., 143, 145, 207
Arnold, V., 29, 46, 51
Avez, A., 207

Babloiant, A., 117
Bach, J. S., 59
Balescu, R., 44, 47 Barucha-Reid, A. T., 131 Ballemans, A., 154, 157
Belousov, B. B., 119
Benrubi, M., 143
Bergson, H., 18
Besso, M., 191
Bird, R. B., 154
Birkhoff, G., 44
Bohr, N., 55, 59, 77, 165, 232, 255
Boltzmann, L.. 24. 41, 55, 82, 147—148, 151—158, 161, 171, 175, 176, 195, 199
Borckmans, P., 134
Born, N., 55, 58, 59, 61, 63, 67, 187, 190
Bray, W., 120
Briggs, T., 120
Bruns, H., 41

Caillois, R., 84
Caplan. R., 120
Chandrasekhar. S., 26, 88, 157
Chapman, S., 147, 152, 154
Clausius, R., 20, 79, 84
Courbage, M., 205, 211, 225
Cowling, T. G., 147, 152, 154 Curtiss, C. F., 154

Darwin, C., 84, 147
de Broglie, L., 55, 190
de Donder, T., 85
de Kepper. P., 120
Democrit, 18
d'Espagnat, B., 56, 72, 73, 225 Dewel, G., 134
Dirac, P., 55, 58, 60, 63, 68

Eddington, A., 193
Ehrenfest, P.. 24, 158
Ehrenfest, T., 24, 158
Eigen, M., 24, 107
Einstein, A.. 30, 32, 33, 56, 77, 148, 190—192, 199, 203—204, 236
Erneux, T., 119
Euclid, 103

Farquhar, I. E., 42, 44, 71
Feller, W, 128
Fermi. E.. 46
Field. R. J-, 119
Ford, J., 47
Forster, D., 184
Freed, K. F., 157

Galilei, G., 17, 103
George. C., 56, 188, 233
Gibbs. J. W., 26, 32—33, 38, 80, 81, 148, 161, 199
Glandsdorff, P., 83, 88, 91
Goldbeter, A., 120
Goldstein. H., 31, 38
Golubiţchi. M.. 119
Grecos. A.. 180. 182, 183, 185

Haas, A., 55
Hamilton, W.. 18, 29
Hanusse, P.. 120
Heiles, C., 47, 48
Heisenberg, W., 55, 58—**59, 83,** 77, 187

Henon, M., 47, 48
Herman, R., 121
Herschkowitz-Kaufman, M., 115
Hiernaux, J., 117
Hirschfelder, J. O., 154
Hopf, H., 44
Horsthemke, W., 143

Jabotinski, A. M., 119
Jâmmer, M„ 55, 56, 59, 61
Jordan, P., 58, 63, 187

Kabashima, S., 143, 145
Kadanoff, L., 133
Kauffmânn, S., 118
Kawakubo, T., 143, 145
Kelvin. Vezi Thompson, W.
Kepler, J., 29
Kolmogorov, H., 29, 44, 46, 51
Koros, E., 120
Koyre, A., 17

Lagrange, J., 18, 29
Landau, L., 24, 57
Langevin, P., 143
Laplace, P., 18
Lebowitz, J., 46, 157, 205
Lefever, R., 115, 143
Lemarchand, H., 136
Lifsit, E., 24, 57
Light, J. C., 157
Lotka, A, J., 95
Lipaunov, A., 21

Mc Neil, A. J., 103
Malek-Mansour, M., 140, 143
Mandelbrot, B., 44, 45
Margalef, R., 126
Maxwell, J. C., 41, 151
May, R. M., 95, 142
Mehra, J., 55, 162
Minorski, N., 162
Misra, B., 149, 162, 177, 205, 211, 225
Moser, J., 29, 46, 51

Newton, I., 18, 29, 199
Nicolis, G., 21, 97, 103, 119, -121, 132, 134, 136—137, 140, 141, 143
Noyes, R. M., 119

Onsager, L., 87
Orban, J., 154, 157
Ornstein, D. S., 205

Pecault, A., 120
Paley, R., 75
Pasta, J., 46

Pauli, W„ 226
Planck, M„ 20, 23, 55, 148
Poincare, H., 29, 41, 47, 148 — 149, 156, 162, 164, 192, 194
Prigogine, I., 21, 35, 56, 80, 83, 87, 88, 91, 97, 103, 108, 119, 121, 132, 134, 141, 147, 159— 160, 171, 172, 176, 180, 182— 183, 185, 188, 205, 211, 225, 233

Rauscher, W., 120
Resibois, P., 217
Rice, S., 157
Rosenfeld, L., 56, 59
Ross, W. D., 17

Schaeffer, D., 119
Schlogl, F., 134
Schonberg, A., 59
Schrodinger, E., 58, 64, 148, 190 Schuster, P., 107
Sharma, K., 120
Sinai, Y., 44, 46
Sommerfeld, A., 55, 77, 232
Spencer, H., 84
Spinoza, B., 192, 204
Stanley, H. E„ 133
Stey, G., 218, 220
Swift, J., 133

Theodosopulu, M., 185
Thom, R., 105
Thomson, W. (Lord Kelvin), 79
Tolman, R. C., 32, 34
Tsuchya, Y., 143, 145
Turing, A., 108
Turner, T. W., 115

Uhlenbeck, G., 162
Ulam, S., 46

Van der Waals, J. D., 133
Voigt, W., 87
Volterra, V., 95
Von Neumann, J., 44, 71— 73

Walgraef, D., 134
Walls, D. F., 103
Weiss, G., 134
Welch, R., 83

Whittaker, F., 50
Wiener, N., 75
Wigner, E., 73, 76
Wilson, K., 133
Winkler, R., 24, 107

Zermelo, E., 156

INDICE DE NUME

acceleraţie, 17
adenozin trifosfat, 95
afinitate, 85—86, 94—95
agregate de mixomicele 121
amestecare
— curgere, 44, 51, 177
— sisteme, 44, 51, 157, 167 182, 197
amestec, 35, 53, 68, 69, 73, 170, 186, 224—230 ameoeba, 201 amortizare, 184
ansamblu
— canonic, 38
— 38, 160,
microcanonic, 164, 179
— 32
reprezentativ,
anticomutator, 172
187 atractor, 21
—22, 38, autoorganizare, 27,
Avogadro, numărul lui, 42, 81, 139

Belousov-Jabotinschi, reacţie, 119—121
Benard,
— convecţie, 89
— instabilitate, 88
Bernoulli, deplasare, 206—207 bifurcaţie, 102, 103, 108, 109, 115, 143, 192
— degenerată, 119
— diagramă, 103—105
— parametru, 118, 142—143
— punct, 118, 130
Boltzmann,
— constanta, 25, 81
— ecuaţie, 149, 152, 153—155, 160, 181—182, 185, 194
— formula, 82
— mărimea H, 153, 157, 159, 161, 171, 172
— principiul ordinii, 79, 83, 89
— teorema H, 147, 156, 195 Bose, statistica, 66—67
bosoni, 66—67
brusselator, 97, 104, 107, 115, 137
calcul numeric, 47
catalizator, 83 cataliză încrucişată, 107, 120
catastrofă, 102, 105,'ilO
cauzalitate, 72 căldură
— conducţie, 22, 87, 148
— transmisie, 86 căldură specifică, 91
cazul pur, 35, 53, 68, 73—74, 170, 186, 224—230 ceas chimic, 109 ciclu glicolitic, 95, 120 ciclu limită, 98, 107—108, 139, 140
cinetică chimică, 98, 128—129, 192—193
ciocnire, 182
— operator, 181, 184
— reactivă, 128
— termen, 152, 155
coeficient stoichiometric, 85
coerenţa în teoria cuantică, 230—236
complementaritate, 57, 59, 78, 151, 164—168, 177—178, 185 comportare,
— aleatoare, 47
— periodică, 47, 49, 75
— supercritică,' 98—100
comutator, 70, 177
concentraţie, 21

— condiţie de disipativitate, 175, 187'
condiţii la limită. 22, 37, 103, 108’
conductibilitate termică, 153
conjugata hermitică (vezi operator adjunct!.
constanta cinetică, 94, 97. 131
constanta de mişcare, 41, 183
constanta gazelor, 81
constante universale. 18
coordonare, 83
corelaţii in spaţiul Tezelor. 199
corespondentă, 178
cosmologie, 16
cristale de zăoadă. 83
curbă logistică, 122
curgere ergodică. 44, 177
rurgere K, 44, 51, 177, 182
Curie, punct, 139

degenerare, 71, 188
densitate,
— fluctuaţii. 184
— în sDatiul fazelor. 33. 35. 37, 150, 161. 169. 185. 197
— operator, 68—69, 72—73, 159— 160, 170
descriere,
— cinetică. 216—224
— dinamică. 16
— microscopică. 18. 147. 199
— termodinamică. 27. 28
determinism, 29—30. 44—46. 65. 127, 199
dezintegrare exponenţială. 75. 76. 188, 189
dezintegrarea particulelor instabile 74. 76, 175
dezordine moleculară. 25
dianonalizare. 63
difuzie, 19, 20, 26, 86, 103, 137, 142
difuzie termică. 83
dimensiune critică, 140
dinamică. 18, 26. 27. 32. 41. 57. 72. 185
— clasică. 29. 35
— newtoniană, 18—19
disiDare. 88. 186
disoersie, 129
— ecuaţie. 96. 108, 142. 184
distribuţie paussiană, 26, 129
drosofila, 118
dualitate particulă-undă, 192

echilibru
— local, 86
— termodinamic, 22, 37, 42, 86, 90
ecologie, 121
ecuaţie diferenţială stochasti- că, 145
ecuaţie principală, 10, 140, 181
ecuaţii canonice, 40
ecuaţii cinetice, 96. 98, 99, 131, 134, 158, 181
ecuaţii de viteză, 21
ecuaţii de reactie-difuzie, 102, 192
ecuaţii hidrodinamice, 185
efect catalitic, 120, 121
Einstein, relaţia lui, 190
electron, 16, 38, 76, 77, 186
energie, 31, 38, 71, 80
— nivel, 57—58, 64, 65, 82, 188
— teorie, 31. 67. 150, 162, 169, 194—195
V
— liniile lui 30
energie cinetică, 39
energie liberă. 81
energie 31 39-- 184—186. 198, 205
ei 215. 224—
— producere, 80
— variaţie, 20, 80, 85—195, 224, 230
— creştere, 25, 81
— curgere. 85
— de exces, producere, 92. 95
— 150. 164 165, 176 — 169
operator, 150, 165. 160— 161. 175
enzime, 83, 115, 122 172, 176—177, 180, 172,
echilibru, 21. 71, 80
— ansambluri. 38, 71, 164,

170
— entropie. 38
— structură, 83
Escherichia coli, 121

Fermi, statistică, 66—67
fermion, 66—67
Fick, legea lui, 86 fluctuaţie, 89—90. 92, 94, 100, 102, 105, 106, 128
— critică, 136—137
— ecologică, 122
— externă, 143
— de distanţă lungă, 133, 136
— internă, 147 fluctuaţii relative, 129 Focker-Planck, ecuaţie, 134, 145 forţă,
— aleatoare, 143
— generalizată, 86
— de valenţă, 102
— Van der Wâals, 102
foton, 66, 76, 77, 186
Fourier,
— coeficient, 49
— ecuaţia lui, 22. 26, 57, 91
— integrală, 75
— legea lui, 86, 192
— serii, 49 fracţie molară, 81, 91
funcţia de distribuţie a vite zei. 151, 157, 161, 162, 181 funcţie.
— economică. 123
— de distribuţie, vezi densitate în snatiul fazelor
— de potenţial, 105
— de undă, 57. 60. 65, 72, 150 funcţii proprii, 36, 58, 59. 60. 63. 65, 71, 72, 150, 165, 179

gaură neagră, 18 generator de mişcare, 225—228
— ansamblu, 33, 35, 67
— densitate, 35. 38, 68
— entropie, 148, 161
— formulă. 81, 85—86
— funcţie de distribuţie (vezi densitate Gibbs), prad de avansare. 85
pranulaţie grosieră, 27, 148
gravitaţie. 185, 203 < grup, 35, 201 grup dinamic, 201

hamiltonian, 31, 33, 39—40, 47, 48, 57, 64—65, 75, 76, 180
— dinamică. 149
— ecuaţii, 31—32, 57, 64. 65. 79. 197
— operator. 58
— neperturbat, 47, 51. 63
haos molecular, 154
Heisenberg, reprezentare, 71 Helmholtz, energie liberă, 81 hermicitate stelată. 174 hirirodinamică. 88 Hilbert, spaţiu. 61, 66, 68 hiperciclu, 107

Hopf, bifurcaţie, 108

inovaţii. 107, 126
instabilitataea mişcării, 52
instabilităţi chimice, 102
integrale adelfice, 50
interacţie, 182
invariant de ciocnire, 153
invariant tori, 46 invarianti, 41. 42, 49—50, 181, 182
inversia vitezei. 155, 158
ipoteza ergodică, 41 ipoteza causiergodicâ. 41—42
inversibilitate. 25—27, 54, 56—57, 73. 77. 148, 167, 191—192. 194
Ising. model, 136

împrăştiere, 186

jocuri chimice. 130. 132

Langevin. ecuaţie, 143—145
legături de hidrogen, 102
legea a doua a termodinamicii, 19—23, 26—27, 55. 79, 149. 183, 185
legea numerelor mari. 127, 129, 135, 193
limita termodinamică, 27. 136, 179
linii de absorbţie şi emisie, 19 Liouville.
— ecuaţia, 34, 35. 37. 65. 73, 160, 161
— operator, 35, 46, 65, 70. 170. 182, 195
Loschmîdt, paradoxul

reversibilităţii, 157
Lotka-Volterra. model, 94—98 Liapunov,
— funcţie, 20—22, 53, 90, 92—94, 149.’ 150, 153, 156, 158—159, 161—164. 170—171,175, 176, 179—180, 185—186, 201
— operator (vezi operator entropie)
— reprezentare. 188
— teorema. 22
macroobservabile, 72
Markov.
— ecuaţii. 132
— procese. 131, 149, 152, 154, 171. 176, 190. 193, 200
matrice diagonală, 63

Maxwell, distribuţie de viteze, 151—152
măsurătoare. 27, 53, 56,'61, 72,
74, 77, 224 mecanica clasică, 17, 18, 27.
29—30, 63 mecanica cuantică, 18—19, 27,
28, 30, 36, 55, 58, 63, 66, 72, 193
mecanica teoretică, 29
mecanism de reacţie, 95, 121 membrane, 115
metabolism, 95, 120—121
mezon, 76
mişcarea browniană, 25, 35,65,
131, 143, 184 mişcarea aleatoare, 50, 167 mod colectiv, 183 model trimolecular. vezi Brusselator morfogeneză, 108, 118 morfologie, 111, 118
mutaţie, 108, 126

necomutativitate, 58
indiscernabilitate, 66
neechimibru
— fluctuaţii, 127
— termodinamică. 84
— tranziţie de fază, 133—136 nişă ecologică, 122
nivel macroscopic, 102. 199
Noyes. mecanism. 119, 120
nucleaţie. 130. 140. 142
nucleatidă, 107 număr de microstări, 24, 82, 84,
89

observabile, 62, 185
Onsager, relaţii, 86—87, 190
operator, 35—36, 57, 61—62,165
— adjunct, 61, 171, 173
— autoadjunct (vezi operator hermitic),
— de proiecţie. 180
— hermitic, 35, 61—62, 171. 180
— liniar, 35
— unitar, 62
— unitar stelat. 174
operon lactoză, 121 ordine.
— biologică, 83
— de distanţă lungă, 102, 139
— prin fluctuaţii, 101
oregonator, 120 organizare funcţională, 83 orizontul evenimentului, 16
ortonormalitate, 60, 68
oscilator armonic, 31, 38, 43,
48, 56, 63 oscilaţie, 139
oscilaţie metabolică, 120, 121 particulară „despuiată", 186 particule elementare. 16, 19, 186, 188
particule nestabile, 74, 76
Pauli, ecuaţie, 181 pendul, 52, 117 perturbatie în
— catastrofă. 49 157 16 180. 182. 197. 223 teoremă. 41. 157 18
Poincare-Misra. 16 165
Poisson.
— distribuţie, 132 13 14
hamiltonian, 47, 63, 180
Planck, constantă, 18, 55
Poincare,
— paranteză, 32, 34, 70
polimer, 107
potenţial termodinamic. 81
potenţiale chimice, 81, 87
primul principiu al termodinamicii. 80
principiul suprapunerii, 224
— 230
probabilitate. 25, 33, 69,. 82, 127
— amplitudine 61. 65. 66
— de tranziţie, 35, 130
— distribuţie. 128, 137
proces probabilistic, 35, 65
problema celor două corpuri. 29
problema celor trei corpuri, 30 procese.
—: de agregare. 121
— ireversibile. 20, 79—80, 83, 86
— reversibile, 20. 73, 79
— stochastice, 35
producere minimă de entropie.
88. 90 produs scalar. 60, 62 propagarea undelor, 184

proteine. 107 proton, 1. 66
punct critic, 133, 136, 193
ramificaţie termodinamică, 95,
98, 102, 111, 121
reacţie,
— autocatalitică, 95—96, 107, 123
— catalitică. 95, 102. 120
— chimică, 20, 85, 94, 131
— metabolică, 83
— monomoleculară, 131
— oscilantă. 120—121
reducerea pachetului de unde, • 73
reglarea. 83, 121
reguli de cuantificare, 59, 63
reguli de comutare, 232—235 relaţie de completitudine, 61 relaţii de incertitudine, 58. 77, 127. 177, 198
renormarea, 186
reprezentare, 178 rezolvant. 180
rezonanţă. 49, 224—230
rotator, 56
ruperea simetriei. 100, 140. 185

salt aleator. 50. 167
Schiori, model 134. 144
Schrodinger,
— ecuaţie. 64, 65. 79. 127. 169—170
— reprezentare. 62
semigrup. 36. 201 sfere rigide. 182
simetrie violată. 155, 173, 175—176
simulare pe calculator. 109, 111, 140
sistem.
— deschis, 21. 80
— dinamic, 42. 46—47, 67. 166
— ergodic. 31, 41—43. 45. 46, 51, 71. 166, 177. 182
— feromaenetic, 139
— ideal, 81. 94
— integrabil, 31. 38. 40. 41, 47. 63
— închis. 80
— paramagnetic, 139
— reacţie — difuzie. 116
— stochastic, 44
solid armonic, 63
spaţiul coordonatelor. 35
spaţiul fazelor. 31—35, 44, 52— 53. 68. 73, 185
spaţiul impulsurilor, 35
spectru. 37, 74. 170
stabilitate. 22, 50—52, 98, 102, 122
— condiţii, 91, 94
— periferică, 96
— slabă, 51—54, 156—157, 161— 162. 166, 177, .197, 199—200
— structurală, 103, 121—124
— termodinamică, 90
stare.
— cea mai probabilă, 25
— coerentă, 89
— metastabilă, 142
— pură, vezi cazul pur
— staţionară. 87, 90
statistică cuantică. 66 stea neutronică, 18
structură disipativă, 84. 90, 100, 102. 109, 118, 140, 202
Structură spaţiu-timp. 102, 192 subdinamică, 183
superoperator, 169
— factorizabil, 169
suprafaţă ergodică, 46
suprafaţă microcanonică. 41. 44. 45

temperatură. 20, 23
temperatură absolută, 80
teorema limitei centrale. 143
teoria.
— cîmpul mediu. 133
— cinetică. 19, 52. 132, 147
— K A M, 46
— microscopică a proceselor ireversibile, 169—170
— transformării, 171—176
— Van der Waals. 133. 134 termodinamică, 32. 41, 79, 185 timp de viaţă. 75. 77, 188 timpul. 26. 64. 195
— evoluţia, 33. 35. 64, 66

— inversia. 17, 21. 79, 157, 200
— operator, 167. 177, 179, 198. 205—216
— violarea simetriei. 139
— sensul, 20, 35
— variaţia. 64. 71
traiectoria. 17. 23. 30. 47. 48. 53, 186, 199
transfer de energie. 49
transfer de impuls, 49
transform area. — brutarului, 176. 180. 200, 205—216
— canonică, 39, 41, 63
— de similitudine, 62
— unitară, 73, 172, 188
— unitară stelată, 174, 187 — 188
tranziţie de fază, 133, 135
Turing, bifurcaţie, 108
unde chimice, 107, 108, 111
urmă (operator), 68

valoare, — critică, 90, 102
— medie, 33, 67, 68
— proprie, 36, 58—59, 63, 71, 72, 179
variabilă, — ascunsă, 59, 72
— canonică, 31, 38, 47
— de acţiune, 39—41, 47, 63, 183
— intensivă, 130, 136
— unghiulară, 39, 40, 49
varianţă, 129, 133 vector, — bra, 61
— de stare, 64
— ket, 61 vectori, 59—61
viscozitate, 19, 148, 154

Zermelo, paradoxul recurenţei, 156—157
zgomot de ambianţă, 142
zgomot alb gaussian, 144

Tehnoredactor: ANfiELA ILOVAN

Coli de tipar: 15,75
Bun de tipar: 22. 04.1992

Tiparul executat la Imprimeria „ARDEALUL",
Sluj
b-dul 22 Decembrie nr. 148
România
Comanda nr. 7.